



# Elaboration et caractérisation de nanostructures de FeRh structure, ordre chimique et transition magnétique

Marion Castiella

## ► To cite this version:

Marion Castiella. Elaboration et caractérisation de nanostructures de FeRh structure, ordre chimique et transition magnétique. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30293 . tel-01341603

**HAL Id: tel-01341603**

**<https://theses.hal.science/tel-01341603>**

Submitted on 4 Jul 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

Marion CASTIELLA

Le vendredi 27 novembre 2015

**Titre :**

ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOSTRUCTURES DE FeRh  
STRUCTURE, ORDRE CHIMIQUE ET TRANSITION MAGNETIQUE

---

ED SDM : Physique de la matière - CO090

**Unité de recherche :**

CEMES-CNRS

**Directeur(s) de Thèse :**

Mme Marie-José Casanove  
M. Christophe Gatel

**Rapporteurs :**

Mme Caroline ANDREAZZA, Professeur de l'Université d'Orléans  
M. Alain MARTY, Ingénieur-chercheur à l'INAC-CEA de Grenoble

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Mme Catherine AMIENS, Professeur de l'Université de Toulouse, LCC  
M. Jean-Baptiste MOUSSY, Ingénieur-chercheur à l'IRAMIS-CEA de Saclay



Je tenais tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse Marie-José Casanove et Christophe Gatel pour leur encadrement durant ces 3 années de doctorat.

Merci Marie-Jo d'avoir cru en moi et aussi pour ta patience dans les explications. Merci Christophe pour ta pédagogie. Vous avez participé au développement de mon autonomie, de ma démarche et de ma réflexion scientifique. J'ai eu aussi la liberté de continuer à vivre ma passion, nécessaire à mon équilibre.

Je souhaitais remercier les membres du jury : Caroline Andreazza et Alain Marty qui ont accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Merci pour vos remarques et échanges constructifs. Merci aux deux examinateurs, Catherine Amiens et Jean Baptiste Moussy qui ont accepté d'évaluer mon travail.

Je voulais ensuite remercier toutes les personnes qui ont collaboré à ce travail : Jean François Bobo et Nicolas Bizière pour les mesures magnétiques réalisées à l'ONERA, Reasmey Tan et Marc Respaud pour les mesures effectuées à l'INSA.

Merci à Bénédicte Warot-Fonrose pour les mesures STEM-EELS.

Enfin je tenais à remercier tout le personnel du laboratoire et notamment Nicolas Ratel-Ramond du service des RX et les membres du service prépa, Catherine Crestou, Dominique Lamirault et Robin Cours.

Le CEMES est aussi un laboratoire où il fait bon vivre : cadre de travail agréable et convivialité. J'ai pu tisser des liens forts avec certains. Merci à tous les doctorants et post doctorants pour la bonne ambiance, l'écoute, les conseils. Je tenais à remercier plus particulièrement Chloé, mon amie, ma partenaire de course, de crossfit, toujours là pour me soutenir et me motiver. Merci à Iman et Zofia qui ont partagé le bureau avec moi et notamment pour leur gentillesse et leur générosité. Une pensée pour Thomas, parti au début de ma troisième année pour le rêve américain, Benoit, David, les « Luis », Audrey, Delphine, Les « Julien », Maxime. Enfin une dernière pensée pour mes collègues de bureaux qui entament leur deuxième année, Barth et Thomas. Merci pour votre joie et votre bonne humeur. Vous avez toujours su me redonner le moral, notamment grâce aux ballons ramenés du self. Super déco ! Je laisse maintenant mon bureau à Xavier..., un trio infernal s'annonce.

Pour terminer sur les membres du laboratoire, je tenais à remercier les permanents qui m'ont soutenu lors de ces 3 années de thèse (avec des hauts et des bas) mais aussi dans ma passion, la danse classique. Merci à Dominique et Cathy, à Pierre un insaïen comme moi, Lise.

Une immense pensée pour Brigitte avec qui j'ai travaillé pendant mon stage de M2 ainsi que les membres du laboratoire d'histologie de la faculté de médecine de Ranguel. Merci pour les bons petits restos. J'ai plaisir à porter le magnifique collier que vous m'avez offert avec Laetitia.



Maintenant je tenais à remercier mes proches, qui me soutiennent et me conseillent. Mes parents, qui ont toujours été là pour moi. Ils ont su m'épauler tout au long de ma vie, dans mes études ainsi que dans la danse. Merci pour la confiance que vous m'accordez et le soutien dans mes choix. Je sais que je peux compter sur vous.

Merci à mes amies de l'INSA, Lorraine, Hélène, Alice et Cécile. Nous avons vécu ensemble ces 3 années. On a bien travaillé, bien ri aussi ! On se rappellera de tous les moments passés au Génie physique, salles de TP, CSH, sport (fitness, rugby, golf) petit Kawa et bien sur les fameuses booms ! Trois ans après notre diplôme en poche, vous êtes toujours là à mes côtés et nos liens se sont renforcés ! Certaines travaillent, d'autres se sont lancées dans une thèse aussi. Je vous souhaite tout le meilleur.

Merci à mes amis de Tarbes qui ont fait le déplacement pour assister à ma soutenance, Barbara, Marie Alban et Larbi. Je partage tous mes week-ends à Tarbes avec vous ! Une pensée pour Deborah qui s'est exilée à l'Est et à Caroline qui travaillait en ce jour du 27 Novembre 2015. Barbara, nous n'avons pas encore fêté notre année d'amitié mais on peut dire que nous nous sommes trouvées ! Ma moitié, celle avec qui je peux sortir jusqu'au bout de la nuit, ou simplement pour un verre et faire toujours des rencontres inattendues ! On s'en est tapé des délires, dans la voiture pendant plus d' 1h ! Je souligne tes talents culinaires, je me régale à chaque fois que je suis invitée à manger chez toi autour d'un petit blanc ! On partage beaucoup, naturellement et sans tabous ! Grâce à toi, la techno fait maintenant partie de mes goûts musicaux ! Merci à toi Marie, tu as toujours été à l'écoute et tu trouvais les bons mots pour me booster, me valoriser et me complimenter ! Depuis le temps je devrais avoir les chevilles qui enflent.

Ces trois années m'auront beaucoup enrichie tant sur le plan professionnel que personnel.

# Table des matières

## INTRODUCTION

---

## CHAPITRE I : L'alliage FeRh, présentation et état de l'art

---

I.1	Intérêt de FeRh : une transition magnétique remarquable .....	11
I.2	Diagramme de phase structural et magnétique de l'alliage FeRh .....	16
I.2.1	Les phases magnétiques.....	17
I.2.2	Les phases structurales .....	19
I.3	Propriétés magnétiques de l'alliage FeRh .....	22
I.3.1	Moments magnétiques dans FeRh .....	23
I.3.2	Comportement sous l'action d'un champ magnétique.....	24
I.3.3	Evolution de la température de transition AFM-FM .....	26

## CHAPITRE II : Croissance par voie physique

---

II.1	Les techniques de dépôts .....	43
II.1.1	Les synthèses par voies physiques .....	43
II.1.2	Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique .....	47
II.2	Description du bâti PLASSYS.....	52
II.2.1	Principales caractéristiques du bâti.....	53
II.2.2	Le porte substrat .....	53
II.3	Mécanismes et modes de croissance.....	54
II.3.1	Les différents mécanismes et la croissance .....	55
II.3.2	Nucléation et coalescence.....	58
II.3.3	Mouillage .....	59
II.4	Croissance épitaxiale .....	61
II.4.1	Déformation élastique.....	62
II.4.2	Relaxation plastique .....	64

## CHAPITRE III : Caractérisations structurales et magnétiques : les outils de l'étude

---

III.1	Diffraction.....	71
III.1.1	RX.....	77
III.1.2	Réflectivité.....	79
III.1.3	Particularités de la diffraction des électrons.....	80
III.2	MET.....	85
III.2.1	Présentation générale .....	85
III.2.2	Les différentes techniques de microscopie.....	98
III.3	MAGNETISME DES COUCHES MINCES .....	101
III.4	MAGNETOMETRIE PAR ECHANTILLON VIBRANT VSM .....	105

## CHAPITRE IV : Films minces FeRh épitaxiés sur MgO (001)

---

A.	Des conditions de dépôt à la transition AFM-FM.....	111
IV.A.1	Les dépôts : optimisation des conditions de croissance .....	111
IV.A.2	Propriétés structurales : analyse par DRX.....	116
B.	Films FeRh présentant la transition AFM-FM : ordre chimique et microstructure.....	127
IV.B.1	Evaluation de l'ordre chimique .....	127
IV.B.2	Microstructure : évidence de la présence de grains .....	133
C.	Mise en évidence de la transition magnétique AFM-FM .....	137
IV.C.1	Mise en évidence de la transition magnétique AFM-FM .....	137
IV.C.2	Etude de la transition par holographie électronique off-axis.....	140

## CHAPITRE V : Structure et morphologie de nanoparticules de FeRh

---

V.1	Croissance de nanoparticules : généralités.....	168
V.1.1	Processus de la croissance .....	168
V.1.2	Morphologie d'équilibre .....	168
V.2	Analyse de nanoparticules de FeRh élaborées par co-dépôt.....	171
V.2.1	Choix de la température de dépôt.....	171
V.2.2	Structure et morphologie des nanoparticules .....	173
V.3	Optimisation des conditions de dépôt .....	174

V.4 Elaboration des nanoparticules de manière séquentielle .....	177
V.5 Analyse des morphologies d'équilibre des nanoparticules ordonnées .....	184

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

## ANNEXE : Paramètres atomiques et structuraux de notre système

---



# INTRODUCTION

---



Les alliages magnétiques présentent des propriétés très largement supérieures à celles des métaux magnétiques purs. Parmi les plus intéressants (plus forte anisotropie, plus forte aimantation...), on trouve des alliages dont la structure présente un ordre chimique (c'est-à-dire que les éléments n'occupent pas les mêmes sites structuraux), comme la phase  $L1_0$  du FePt ou du CoPt, la phase  $B_2$  de FeCo ou de FeRh.

Lorsque ces alliages sont de dimension nanométrique, leurs propriétés sont susceptibles d'évoluer fortement et ils peuvent être soumis à de plus fortes déformations. Ainsi, un effort considérable a été porté ces dernières années sur l'étude des nanoalliages magnétiques, tant pour leur grand intérêt dans les dispositifs magnétiques (enregistrement très haute densité, nanoaimants...) que d'un point de vue fondamental.

Pour cette étude, nous avons choisi l'alliage fer-rhodium (FeRh) qui présente, à l'état massif, différents ordres magnétiques, susceptibles d'évoluer avec la contrainte appliquée (matériau fortement magnétostrictif). L'une des propriétés, et certainement la plus originale de cet alliage, est la transition d'un état antiferromagnétique (AFM) vers un état ferromagnétique (FM) à une température  $T = 350\text{K}$ , juste au-dessus de l'ambiante. Cette propriété est inhabituelle. En effet, la plupart des matériaux magnétiques vont passer d'un état ferromagnétique vers un état paramagnétique en chauffant au-dessus de la température de Curie. Les matériaux magnétiques antiferromagnétiques quant à eux, transiteront vers un état paramagnétique en chauffant au-dessous de la température de Néel.

Ces dernières années, les propriétés de FeRh ont suscité un intérêt croissant de la communauté scientifique. Par exemple, il a été récemment proposé d'utiliser des bicouches de FePt/FeRh couplées par interactions d'échange pour l'enregistrement magnétique thermiquement assisté (TAMR). Grâce à cette remarquable transition AFM-FM, le FeRh peut aussi être utilisé comme memristor. Les mémoires RAM des ordinateurs seraient ainsi remplacées, permettant des temps d'écriture et de lecture beaucoup plus rapides et un stockage de l'information à plus long terme.

Cet intérêt s'explique également par les nouvelles possibilités d'investigation offertes tant sur les grands instruments (TGI) que dans les laboratoires équipés d'instruments de pointe. Il est en effet possible aujourd'hui d'analyser plus finement les propriétés magnétiques et structurales à une échelle toujours plus locale, et leur évolution au cours d'expériences *in situ*.



C'est dans ce contexte qu'a débuté ce travail, durant lequel sont apparus de nombreux articles, tant théoriques qu'expérimentaux, proposant des interprétations sur le comportement si original de cet alliage. Or, bien que l'importance de la structure et des défauts ait été relevée par de nombreux auteurs, très peu de travaux ont été dédiés à l'étude structurale de cet alliage (en couches minces comme dans des nanoparticules), contrairement aux études sur d'autres alliages magnétiques comme FePt ou CoPt. Ce sont ces aspects que nous avons privilégiés au cours de ce travail.

Ce sujet s'inscrit dans différents champs de la physique de la matière condensée : physique de la croissance, structure de la matière, thermodynamique des alliages, propriétés mécaniques de nano-objets, propriétés magnétiques... Il a mis en œuvre une combinaison de techniques dont la plupart sont disponibles au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales.

Ainsi, les nanostructures FeRh ont été élaborées par voie physique, dans un bâti de pulvérisation cathodique. Les caractéristiques structurales et l'ordre chimique ont été analysés par diffraction des rayons X aux grands angles (avec l'aide de Nicolas Ratel-Ramond du service rayons X au CEMES) et en microscopie électronique en transmission par des techniques donnant accès à la résolution atomique (MEHR). Ces études ont été complétées par des analyses en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en STEM-EELS et en mode imagerie filtrée (EFTEM), en collaboration avec Bénédicte Warot-Fonrose. Des analyses en STEM-HAADF corrigé en sonde, disponibles au Centre de MicroCaractérisation Raimond Castaing ont également été effectuées sur les nanoparticules de fer-rhodium avec l'aide de Lucien Datas. Les propriétés magnétiques des nanostructures ont été étudiées par VSM à l'INSA et au CERT-ONERA en collaboration étroite avec Reasmey Tan et Marc Respaud (LPCNO, INSA) et avec Jean-François Bobo et Nicolas Bizière (CEMES). Enfin, les expériences d'holographie électronique ont été conduites au CEMES sur le microscope I2TEM (In situ Interferometry Transmission Electron Microscope) sur une préparation de lame mince par faisceau d'ions focalisé (FIB) effectuée par Robin Cours du service préparation MET du CEMES.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons l'alliage FeRh d'un point de vue structural et magnétique ainsi que l'état de l'art sur cet alliage.
- Le second chapitre traite de la croissance par voie physique et des différentes techniques de dépôts utilisées à l'heure actuelle. Nous y détaillons également les différents mécanismes et modes de croissance.

- Le troisième chapitre décrit les outils utilisés au cours de cette étude, outils permettant d'accéder à des caractérisations structurales et magnétiques, à l'exception de l'holographie électronique dont la présentation est reportée au chapitre suivant.
- L'élaboration des films minces de FeRh épitaxiés sur MgO (001) et notamment l'optimisation des conditions de croissance jusqu'à l'obtention de la transition AFM-FM est présentée dans le chapitre quatre. Nous détaillons ensuite l'analyse de l'ordre chimique et de la microstructure des films FeRh présentant la transition magnétique. Enfin, ce chapitre inclut également l'étude effectuée en holographie électronique pour étudier localement la transition magnétique.
- Enfin, le chapitre 5 est dédié à l'étude structurale et morphologique des nanoparticules de FeRh élaborées par codépôts et de manière séquentielle.



# CHAPITRE I : L'alliage FeRh, présentation et état de l'art

---



## I.1 Intérêt de FeRh : une transition magnétique remarquable

En 1938, Fallot montrait l'existence d'un comportement magnétique inhabituel dans l'alliage ordonné  $\text{Fe}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  de structure dite CsCl ou B2 [1]; alors que l'aimantation à saturation des alliages ferromagnétiques décroît avec la température jusqu'à s'annuler à la température de Curie, l'alliage FeRh ne montrait pas d'aimantation à l'ambiante mais devenait ferromagnétique en chauffant au-delà de 60°C.

Depuis le travail original de Fallot, plusieurs études ont montré que l'alliage  $\text{Fe}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ , à l'état massif, présente une transition magnétique particulièrement remarquable d'un état antiferromagnétique (AFM) à basse température vers un état ferromagnétique (FM) à une température voisine de 350K [2], [3], [4]. Au-delà de cette température, l'alliage se comporte comme un ferromagnétique classique avec une température de Curie proche de 675K (température de transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à haute température) [5], [6]. Ces différentes études ont également montré que la transition AFM-FM était de premier ordre et s'accompagnait d'une expansion volumique de 1% de la maille cristalline de cet alliage [6], [7].

Plusieurs paramètres contrôlent la valeur de la température de transition, que nous noterons  $T_T$  dans la suite. Une baisse de 0,8K/kOe de  $T_T$  a ainsi été observée lorsqu'on augmente le champ magnétique appliqué dans l'alliage  $\text{Fe}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$  massif [8], comme dans l'alliage en couches minces [9]. La transition magnétique dépend néanmoins fortement de la composition de l'alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ , qui doit se situer dans la gamme  $0,48 < x < 0,52$  [10], [11]. Enfin, elle est également très sensible à la contrainte appliquée (une augmentation de  $T_T$  a été observée dans des films minces de FeRh en compression [12], [13] et une diminution de sa valeur pour un système en tension [14]. Enfin la valeur de  $T_T$  diminue avec l'épaisseur dans les couches minces [15], [16], [17].

Si les premières études se sont tout d'abord focalisées, pour les matériaux massifs, sur l'étude de la transition dont l'origine est toujours controversée, de gros efforts se sont portés sur l'élaboration de dispositifs incluant des couches minces de FeRh en vue de réaliser des progrès dans le domaine de l'écriture et de l'enregistrement magnétique. Par exemple, il a été récemment proposé d'utiliser des bicouches de FePt/FeRh couplées par interactions d'échange pour l'enregistrement magnétique thermiquement assisté (TAMR)[18], [19], [20]. La transition AFM-FM du FeRh est utilisée pour abaisser le champ coercitif de la couche à forte anisotropie de FePt. Ainsi au-dessus de  $T_T$ , la couche de FeRh aide au retournement de l'aimantation de la couche de FePt. Les données sont ensuite stockées à une température inférieure à  $T_T$  où le FeRh est dans son état antiferromagnétique, et la stabilité thermique de l'aimantation est déterminée essentiellement par la couche de FePt d'anisotropie élevée.

## I.2 Diagramme de phase structural et magnétique de l'alliage FeRh

Le système fer-rhodium forme des alliages dans toute la gamme de composition. Le diagramme de phase reproduit sur la figure 1.1 montre l'existence de plusieurs phases structurales et magnétiques que nous allons détailler ci-dessous. Comme indiqué précédemment, la transition de phase AFM-FM se situe dans une petite gamme de composition autour de la composition équiatomique (voir région agrandie dans la figure 1.1).

Quatre phases structurales sont identifiées dans le diagramme de phase, à savoir les phases notées  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\gamma$  (L correspond au liquide). Nous verrons cependant que les phases  $\alpha'$  et  $\alpha''$  ne diffèrent que par leur état magnétique. Nous commencerons par décrire les différentes phases magnétiques.

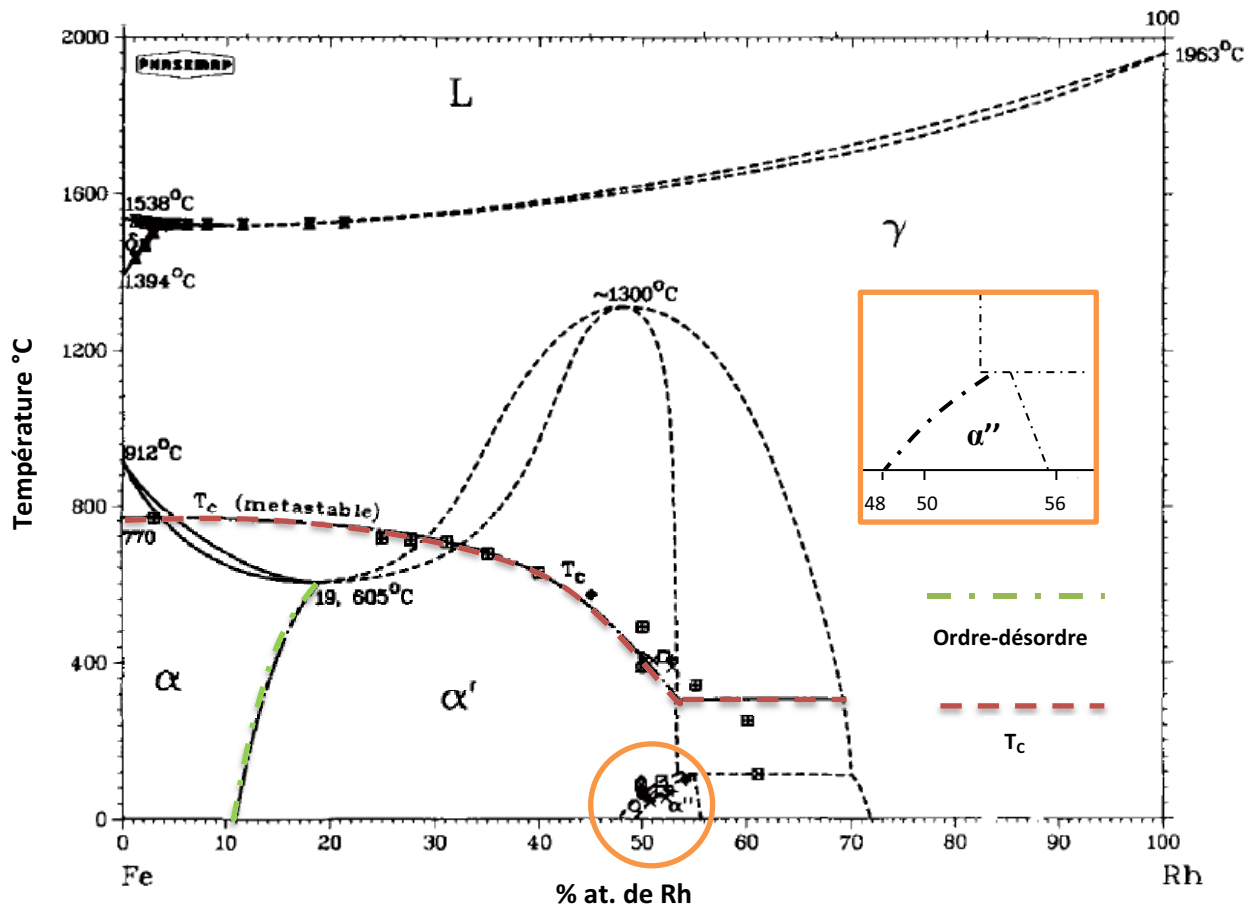


Figure 1.1 : Diagramme de phase du système Fe-Rh [10].

### I.2.1 Les phases magnétiques

Trois phases magnétiques différentes sont réunies dans le diagramme de phase Fe-Rh : une phase ferromagnétique, une phase paramagnétique et une phase antiferromagnétique (correspondant à la phase notée  $\alpha''$ ).

Phase ferromagnétique : Rappelons qu'un corps ferromagnétique (FM) se caractérise par un alignement magnétique permanent de ses moments qui s'orientent parallèlement les uns aux autres par une interaction mutuelle appelée couplage ferromagnétique (intégrale d'échange  $J > 0$ ). Les matériaux ferromagnétiques présentent donc une aimantation spontanée  $\mathbf{M}$  en l'absence de champ magnétique externe  $\mathbf{H}$ . Ils possèdent une température de Curie  $T_C$  au-dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques (l'aimantation spontanée disparaît à cause de l'agitation thermique). En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint sa valeur maximale à température nulle et correspondant au parallélisme de tous les moments individuels. Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de  $T_C$ , un échantillon de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : si son moment magnétique est nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss : chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. La direction des moments magnétiques, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée locale, varie aléatoirement d'un domaine à l'autre de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation (courbe de première aimantation) ; ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ.

La courbe notée  $T_C$  sur la figure 1.1 trace l'évolution de la température de Curie des alliages  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$  ferromagnétiques avec leur composition. Clairement, la température de Curie diminue avec la teneur en rhodium, la température la plus haute correspondant à celle du fer pur (770°C). La température de Curie pour l'alliage de composition équiatomique dans la phase ferromagnétique est d'environ 367°C. Les alliages  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$  sont donc ferromagnétiques dans la gamme de composition couverte par les phases structurales  $\alpha$  et  $\alpha'$ , et pour une température inférieure à  $T_C$ .



Phase paramagnétique : Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction : on parle alors de paramagnétisme des atomes libres. Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite, parallèle au champ, apparaît. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante.

Les alliages ferromagnétiques décrits précédemment transitent vers un état paramagnétique au-dessus de leur température de Curie, soit au-delà de la courbe  $T_C$ . Pour le fer pur, la transition s'effectue dans la phase structurale  $\alpha$ . Pour des teneurs plus fortes en rhodium ( $0,05 < x < 0,25$ ), elle s'effectue dans la phase  $\gamma$  ou dans la phase  $\alpha'$  (pour  $0,30 < x < 0,52$ ).

Phase antiferromagnétique : dans un corps antiferromagnétique (AFM), les atomes portent un moment magnétique permanent fortement lié aux autres par un couplage antiferromagnétique (intégrale d'échange  $J < 0$ ) caractérisé par un arrangement antiparallèle. Ces interactions s'opposent à l'action d'un champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Le moment résultant est nul. Les matériaux antiferromagnétiques possèdent une température au-dessus de laquelle ils deviennent paramagnétiques, appelée température de Néel ( $T_N$ ).

La phase notée  $\alpha''$ , agrandie sur la figure 1.1, correspond au domaine d'existence de la phase antiferromagnétique de l'alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ . De façon très originale, comme souligné en début de chapitre, cette phase ne transite pas vers une phase paramagnétique mais au contraire vers une phase ferromagnétique aux environs de 350K (77°C). Cette transition s'effectue dans la phase structurale  $\alpha'$ .

### I.2.2 Les phases structurales

Les phases structurales de l'alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$  (phases  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\gamma$ ) appartiennent toutes au système cubique, avec différents réseaux de Bravais : le réseau primitif (noté P), le réseau centré (noté I) et le réseau à faces centrées (noté F). Le réseau primitif possède ici les mêmes sites que le réseau centré, et n'est primitif que parce qu'un type d'atome occupe le site  $(0,0,0)$  du réseau cubique centré tandis que l'autre type occupe le site  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Cette structure particulière est une structure dite ordonnée, notée B2 ou également CsCl en référence au composé type de cette structure. Les trois mailles cristallines correspondantes à ces réseaux sont reportées dans la figure 1.2.

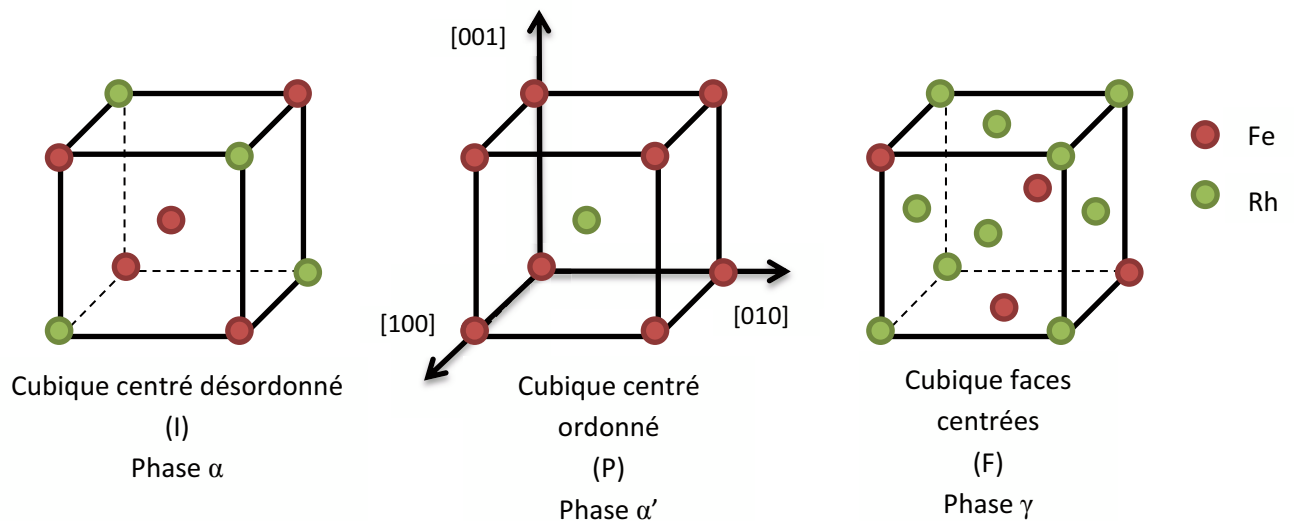


Figure 1.2 : Les différentes phases structurales de l'alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$ .

#### Phase $\alpha$ :

La phase  $\alpha$  présente une structure cubique centrée (cc). Elle s'étend sur une gamme de composition entre 0 et 10 % at. Rh à l'ambiante. Les atomes de rhodium se substituent aux atomes de fer de façon aléatoire sur les sites du réseau cc. On dit que l'alliage est désordonné. Le paramètre de maille de la phase  $\alpha$  évolue pour l'alliage  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$  de  $a=2,886 \text{ \AA}$  pour  $x=0$  (Fe pur) à  $a=2,899 \text{ \AA}$  pour  $x=0,1$ .

#### Phases $\alpha'$ et $\alpha''$ :

La transition ordre-désordre qui transforme la phase désordonnée  $\alpha$  en une phase ordonnée  $\alpha'$  de structure B2 est indiquée sur le diagramme de phase de la figure 1.1. A température ambiante, cette transition se produit lorsque la teneur en rhodium excède 10%.

La structure B2 s'étend jusqu'à une teneur en rhodium de 52%. Le paramètre de maille de la phase  $\alpha'$  augmente progressivement avec la teneur en rhodium. Dans la gamme de composition  $0,48 < x < 0,52$ , la phase  $\alpha'$  est antiferromagnétique en dessous de la température  $T_T$  (environ 350K) et est alors notée phase  $\alpha''$ . Au-dessus de  $T_T$ , la phase redevient ferromagnétique. Pour une composition donnée, la différence d'ordre magnétique engendre une dilatation de la maille de  $\alpha''$  vers  $\alpha'$  avec une expansion volumique d'environ 1% (et inversement une contraction de la maille de  $\alpha'$  vers  $\alpha''$ ).

### Phase $\gamma$ :

La phase  $\gamma$  possède une structure *cfc*. Elle est présente pour les alliages de forte teneur en rhodium ainsi qu'à haute température. Les atomes de fer et de rhodium se répartissent sur les sites du réseau *cfc* de façon aléatoire avec un taux d'occupation en Rh de  $x$  pour chaque site ( $x$ =teneur en rhodium). Le paramètre de maille est de  $a=3,78 \text{ \AA}$  pour  $x=0,8$  et de  $a=3,80 \text{ \AA}$  pour  $x=1$  (pur Rh).

### Paramètre de maille :

Shirane *et al.* [21] ont tracé l'évolution du paramètre de maille du FeRh en fonction de la concentration en Rh (figure 1.3). Les valeurs ont été déterminées par diffraction des rayons X ( $K_\alpha$  du fer).

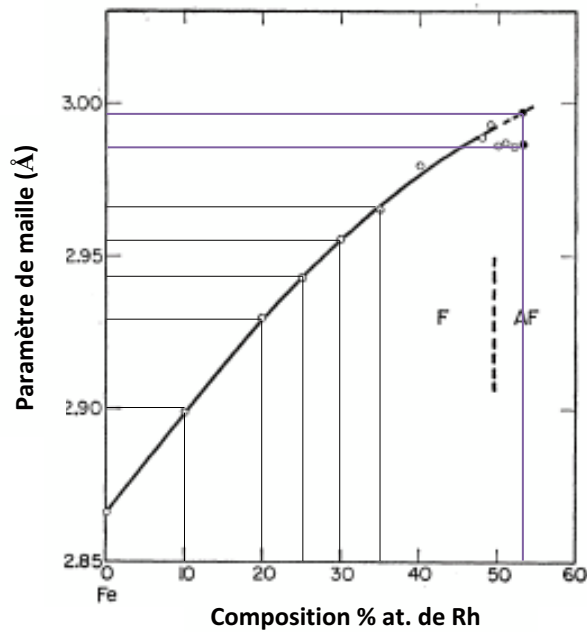


Figure 1.3 : Evolution du paramètre du FeRh en fonction de la composition en Rh [21]. Les cercles pleins correspondent aux mesures réalisées par de Bergevin et Muldawer [22] pour 53% de Rh. Celui du haut correspond à la phase ferromagnétique à 65°C.

A température ambiante, on observe une discontinuité du paramètre de maille pour une composition entre 49 et 50% en Rh. Elle correspond au passage de l'état ferromagnétique à antiferromagnétique. Ces résultats sont en accord avec les recherches de de Bergevin et Muldawer pour l'alliage composé de 53% en Rh [22]. Ils ont obtenu :

$a = 2,987 \text{ Å}$  à 15°C (antiferromagnétique)

$a = 2,997 \text{ Å}$  à 65°C (ferromagnétique)

Ces deux points sont représentés sur la figure 1.3 par des cercles pleins. Avec la méthode d'élaboration utilisée par Shirane, la phase  $\alpha$  ou  $\alpha'$  ne peut pas être obtenue à température ambiante au-delà de 51% en Rh. Les échantillons sont des poudres de FeRh. Ces résultats sont en accord avec les observations de Kouvel et Hartelius [2] d'une trace de phase  $\gamma$  pour une composition de 52% en Rh avec  $a = 2,99 \text{ Å}$ .

### I.3 Propriétés magnétiques de l'alliage FeRh

Le système FeRh combine un métal magnétique 3d avec un métal 4d non magnétique. Il a été montré que le magnétisme des métaux peut être amplifié par effet de taille et/ou effet d'alliage.

De récents calculs ont prévu l'apparition d'un ordre magnétique lorsque la taille diminue dans des systèmes de matériaux normalement non magnétiques. Ainsi, le magnétisme peut être induit dans le rhodium par effet de taille, comme cela a été montré pour des clusters de Rh (<13 atomes) [23], [24]. Dennler *et al.* ont étudié les propriétés magnétiques et structurales de petits clusters de CoRh [25]. Ils sont magnétiques et leurs moments sont plus importants que dans le matériau à l'état massif. Les moments magnétiques des atomes de Co semblent être indépendants de la concentration en Rh dans le cluster. En revanche, la présence de ces atomes de Co dans le cluster augmente le moment magnétique local des atomes de Rh.

Le magnétisme peut également être induit dans un élément non magnétique par effet d'alliage ou de voisinage avec un métal magnétique. En effet, en introduisant des impuretés magnétiques 3d, même en faible concentration dans un métal de transition 4d, le moment magnétique du matériau peut être amplifié, comme c'est le cas dans l'alliage CoRh étudié par Dennler *et al.* [26]. Ce même effet a été retrouvé dans des monocouches de rhodium ou ruthénium sur du cobalt où une polarisation induite a été mesurée [27]. Ce magnétisme est bien dû au substrat et non à l'état de monocouche car sur un substrat non magnétique aucune polarisation n'a été mesurée dans Rh et Ru, alors qu'elle était pourtant prévue de façon théorique [28], [29].

Le caractère bimétallique des particules de CoRh a été démontré par des études à la fois magnétique et structurale qui révèlent une forte influence de la réduction de taille [30]. Ainsi, la réduction de la taille associée à la combinaison avec un composant ferromagnétique 3d permet d'augmenter la polarisation des spins des atomes de Rh et préserve le magnétisme des atomes de Co.

### I.3.1 Moments magnétiques dans FeRh

Le comportement magnétique de l'alliage FeRh est très intéressant. Dans les phases ferromagnétiques  $\alpha$  et  $\alpha'$ , le moment magnétique moyen de l'alliage augmente avec la teneur en Rh jusqu'à une valeur maximale atteinte pour une composition de 25% at. de Rh (figure 1.4).

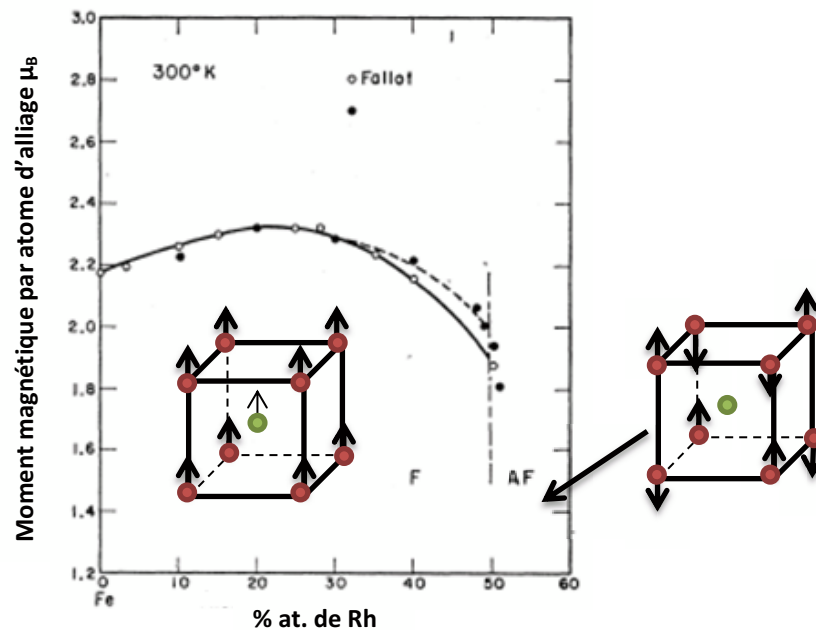


Figure 1.4 : Evolution du moment magnétique de l'alliage FeRh en fonction de la teneur en Rh [21]. Schéma : couplage des spins atomiques dans la maille élémentaire pour les phases ferromagnétique et antiferromagnétique.

Les mesures de diffraction de neutrons et spectroscopie Mössbauer ont montré que dans la phase FM, les deux métaux portent un moment magnétique orienté dans la même direction. Le Rh devient ferromagnétique. La présence d'un moment magnétique sur le Rh résulte donc d'un voisinage avec les atomes de fer. De plus, le moment porté par les atomes de Fe est plus élevé dans le système FeRh que dans le Fe seul. En revanche, le magnétisme du FeRh est très sensible aux propriétés structurales (distance inter-atomique et structure cristalline) et peut très facilement adopter des moments magnétiques locaux faibles ou des arrangements de spins antiferromagnétiques.

Dans la phase AFM, seuls les atomes de Fe portent un moment magnétique (voir tableau 1.1). Pour cette phase, chaque atome de Fe est entouré par 6 atomes de Fe de spin opposé.

FeRh (50 % at. Rh)	$T < T_{F-AF}$ (phase AFM)	$T_{F-AF} < T < T_C$ (phase FM)
$\mu_{Fe} (\mu_B)$	3,3	3,2
$\mu_{Rh} (\mu_B)$	0	0,9

**Tableau 1.1** : Valeurs du moment magnétique local des atomes de Fe et Rh pour un alliage de composition équiatomique dans les phases AFM et FM [3].

### I.3.2 Comportement sous l'action d'un champ magnétique

Lorsqu'un matériau ferromagnétique est soumis à un champ magnétique extérieur, son aimantation n'a pas un comportement réversible avec le champ. L'état magnétique d'une couche ferromagnétique dépend de sa nature chimique, de sa structure cristallographique, de sa géométrie, du champ magnétique extérieur, des contraintes épitaxiales...

Après une première aimantation à saturation, le cycle d'hystérésis  $M=f(H)$  (où  $H$  est le champ appliqué et  $M$  l'aimantation) se caractérise par :

- Sa valeur à saturation : à ce point, l'aimantation atteint sa valeur maximale et  $M=M_s$
- Sa demi largeur ou coercitivité : à ce point,  $M=0$  pour  $H=\pm H_C$  avec  $H_C$  le champ coercitif d'aimantation.
- Sa demi hauteur ou rémanence : au point  $H=0$ ,  $M=M_R$  avec  $M_R$  l'aimantation rémanente.
- Sa surface
- Sa forme

Le rapport  $M_R/M_s$  permet de différencier les directions dites de facile et difficile aimantation due aux anisotropies magnétiques. Dans le cas d'une direction facile (cas où le cycle tend à être parfaitement carré), le rapport  $M_R/M_s$  tend vers 1. Pour une direction difficile,  $H_C$  et le rapport  $M_R/M_s$  tendent vers 0 (figure 1.5).

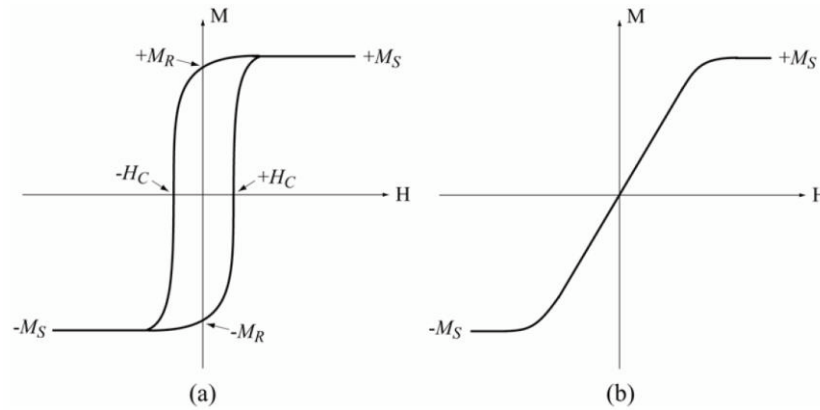


Figure 1.5 : Cycle d'hystérésis réalisé suivant une direction facile (a) et une direction difficile (b).

La susceptibilité magnétique  $\chi$  se définit comme le rapport  $\chi = \frac{M}{H} = f(H)$  et renseigne sur la plus ou moins grande facilité pour le matériau à s'aimanter sous l'effet de  $H$ . C'est une loi complexe qui prend des valeurs élevées pour les ferro- et ferrimagnétiques. Le cycle d'hystérésis, normalement centré par rapport à l'axe des aimantations, donne ainsi les caractéristiques magnétiques du matériau.

La figure 1.6 montre la transition magnétique AFM-FM de l'alliage FeRh ordonné. Maat *et al.* [9] ont élaboré un film de  $\text{Fe}_{0,49}\text{Rh}_{0,51}$  de 110 nm d'épaisseur déposé par sputtering sur un substrat de MgO à 300°C. Il a ensuite été recuit à 800°C pendant 30min. La mesure a été effectuée sous un champ de 1 Tesla.

Lors de la montée en température, le matériau passe d'un état AFM à FM. Au-delà de 400K, l'aimantation suit la courbe de Curie-Weiss communément observée pour des ferromagnétiques [8] ,[18].

Lors de la descente en température, le moment magnétique atteint son maximum à 390K. A 360K, le matériau est complètement antiferromagnétique.



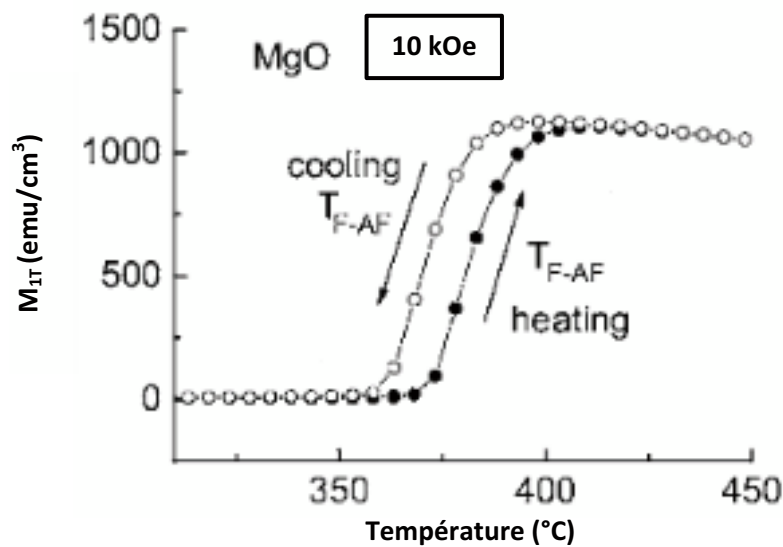


Figure 1.6 : Mise en évidence de la transition AFM-FM du FeRh à l'état massif [9].

La température de la transition est évaluée à 370K avec une ouverture de cycle de 10K. La valeur de l'aimantation ( $1120 \text{ emu/cm}^3$  à 400K) est en accord avec celle du FeRh à l'état massif [2], [8]. On expliquera par la suite pourquoi cette température de transition peut être différente d'une étude à l'autre. En effet, nous sommes dans le cas de films minces et cette température dépend aussi du champ appliqué pendant la mesure.

### I.3.3 Evolution de la température de transition AFM-FM

Il a été démontré dans le système FeRh (massif et couches minces) que la transition était très sensible à plusieurs paramètres très différents entre eux : méthode d'élaboration [31], [32], composition [8], [10], [33], champ magnétique appliqué [9], [27] et contrainte [34].

#### ▪ Effet de la composition

Dans l'étude présentée ci-dessous, des films de FeRh, d'épaisseur 50 nm ont été déposés à 400°C sur un substrat de MgO (100) dans une gamme de composition  $0,26 < x < 0,63$  en Rh. Un recuit de 4h à 700°C a été effectué.

Pour chaque échantillon, les températures de transition ont été relevées lors de la montée en température puis lors de la descente sous un champ magnétique de 15 kOe. Sur la figure 1.7, ces deux cycles se distinguent par leur couleur (rouge pour la montée en température, bleue pour la descente). La ligne en pointillé représente la transition de phase dans le massif [35]. Le carré et le rond blanc correspondent aux données de Cao [36].

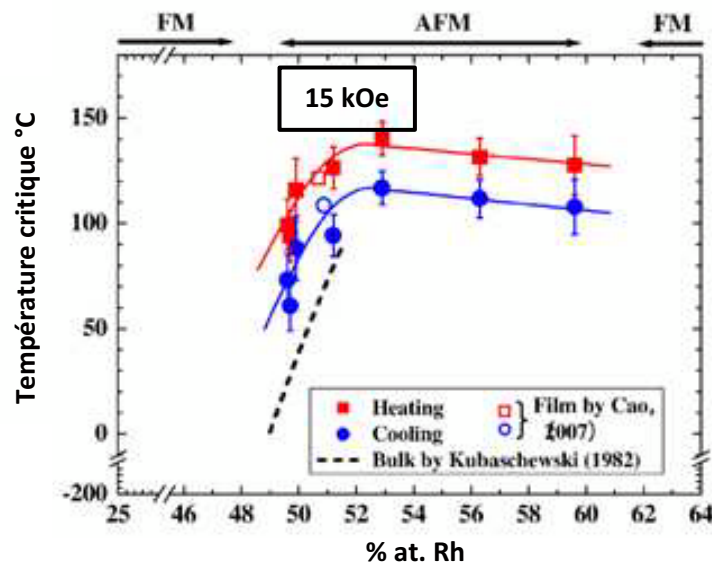


Figure 1.7 : Evolution de la température de transition en fonction de la composition en Rh [37].

La transition est observée sur les échantillons de composition en rhodium  $x$  comprise entre 49 et 60%. La plus haute température de transition est obtenue pour 53% de Rh.

On remarque que l'ouverture de cycle présente une largeur comprise entre 20 et 30°C. Les températures de transition des films sont plus élevées que pour le matériau massif pour  $x < 0,51$  ce qui peut être due à une expansion du paramètre de maille dans le plan ou bien à un effet de surfaces et interfaces. Enfin, il a été montré que la valeur de la température critique diminuait en augmentant la composition en Rh pour  $0,53 < x < 0,60$ .

Comme nous venons de le voir, le système FeRh est très sensible à la stœchiométrie. La transition peut être contrôlée par dopage. Par exemple, en ajoutant du Pt [38], de l'Ir [39], de l'Au, Ru ou Os [40], la température de transition peut être augmentée. En revanche, en ajoutant du Pd [7] ou Ni [41] elle diminue tout en gardant la forme de la transition AFM-FM.

### ▪ Effet des conditions de croissance

Les premiers travaux concernant la croissance du FeRh sous forme de couches minces ont été reportés par Lommel en 1966 [31]. Dans ce rapport, Lommel a mis en place trois méthodes pour déposer du FeRh en couches minces.

1. Alternance de couches de Fe (déposé par évaporation thermique) et de Rh déposé à l'aide d'un canon à électrons.
2. Codéposition de Fe par évaporation thermique dans un creuset d'alumine et de Rh avec une source d'électrons.
3. Pulvérisation cathodique.

Les résultats ont montré que le FeRh élaboré par alternance de couches de Fe et Rh présente une large transition AFM-FM accompagnée d'une largeur de cycle d'hystérésis importante. Les deux autres types d'élaboration ont donné une transition magnétique légère et difficile à observer. La structure B2 (ordre chimique) n'est pas mise en évidence due à une absence de recuit.

Par ses premiers essais, Lommel a prouvé que de nombreux facteurs comme l'atmosphère de croissance (vide de  $10^{-6}$  mbar, gaz  $N_2$  avec trace d' $O_2$  injectés pendant le recuit) et la température de recuit sont des facteurs clés pouvant influencer l'ordre chimique [42] et la forme de la transition magnétique [32], [36]. Dans une étude ultérieure, Lommel a montré qu'un recuit sous  $O_2$  permettrait le développement d'une transition complète (aimantation à saturation  $M_s$  et  $\Delta T_T$  similaire au FeRh massif) alors qu'un recuit sous  $H_2$  produisait une transition partielle (large  $M(T)$  avec une réduction de l'aimantation à saturation) [42].

Notons que dans de nombreuses études, le recuit à haute température joue un rôle fondamental pour obtenir du FeRh avec une structure B2, chimiquement ordonnée [43] et une transition AFM-FM abrupte [32], [36].

La figure 1.8 montre par exemple l'effet de la température de recuit sur la mesure de l'aimantation en fonction de la température pour un film mince de 150 nm de FeRh épitaxié sur un substrat de MgO (001) dans un bâti de dépôt sous ultravide. Tous les films ont été déposés à température ambiante et recuits pendant 2h entre 200 et 700°C.

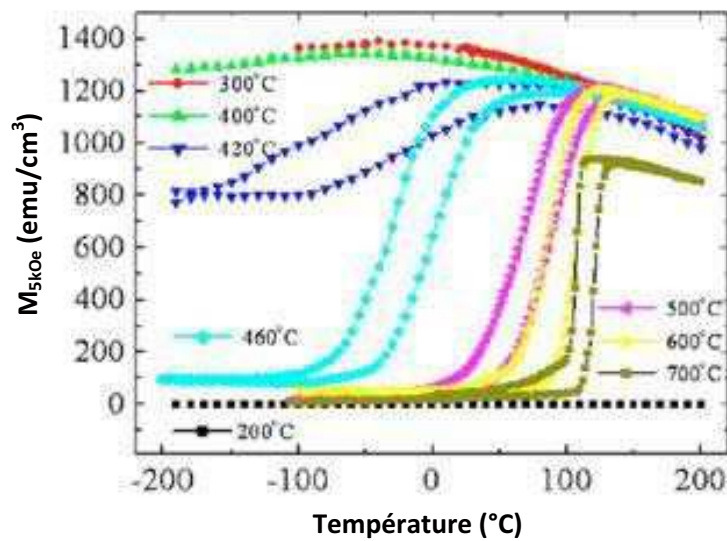


Figure 1.8 : Evolution de l'aimantation en fonction de la température pour différentes températures de recuit [36].

Pour une température de recuit  $T=200^{\circ}\text{C}$ , on n'observe pas de transition magnétique due à la présence de la phase *cfc* paramagnétique du FeRh [32], [44].

Pour des températures de recuit comprises entre  $300$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , les films sont ferromagnétiques. A partir de  $420^{\circ}\text{C}$ , une phase antiferromagnétique est observée à basse température. Au-delà de  $460^{\circ}\text{C}$ , la quantité de la phase ferromagnétique pour les basses températures diminue jusqu'à disparaître pour les films recuits à haute température.

La valeur de la température de transition augmente avec la température de recuit alors que la largeur du cycle diminue. Le film recuit à  $700^{\circ}\text{C}$  présente une nette transition AFM-FM avec une petite largeur de cycle comparable à l'alliage FeRh ordonné dans son état massif.

La température de croissance ainsi que l'épaisseur déposée influence aussi la morphologie et le mode de croissance de l'alliage. Le taux de couverture est plus ou moins important.

Le mode de croissance adopté par une couche de FeRh en fonction de la température de croissance peut être observé dans les premiers stades de la croissance. Ainsi en déposant des films d'épaisseur 2 et 5 nm sur un substrat de MgO (001) [45], la croissance 3D de type Volmer Weber a été mise en évidence pour des températures de dépôt supérieure à 400°C.

La figure 1.9 montre l'évolution du mode de croissance d'une fine couche de FeRh en fonction de la température de dépôt.

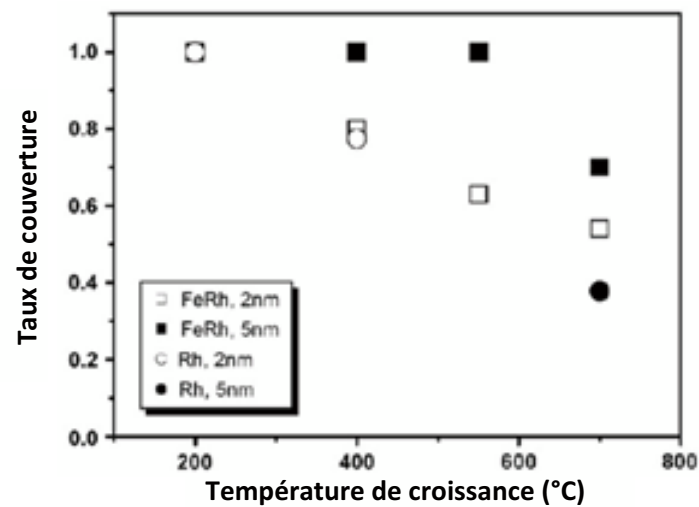


Figure 1.9 : Comparaison du taux de couverture de couches minces de FeRh et Rh en fonction de la température de croissance [45].

A 200°C, le taux de couverture du FeRh et du Rh est de 100%. A mesure qu'on augmente la température, la couche de 5 nm de FeRh reste sous forme 2D alors que celle de 2 nm adopte une croissance de type Volmer Weber. Ainsi, il a été montré que, lors de la croissance des couches, la température du substrat modifiait à la fois la structure cristallographique et les caractéristiques de la transformation de phase. Lu *et al.* ont observé que des dépôts à 673K permettent d'obtenir un ordre chimique de degré élevé et une transition AFM-FM nette [46]. Cependant, d'autres facteurs expérimentaux peuvent jouer sur la composition du FeRh et les caractéristiques de la transformation.

Pour un film d'épaisseur 10 nm Han *et al.* [16] ont montré, dans un système avec deux cibles séparées, qu'une augmentation de puissance sur la cible de Rh (la puissance de la cible de Fe étant fixée à 80W), impliquait une légère augmentation de la concentration en Rh dans la couche. Une puissance élevée sur la cible de Rh permet ainsi de déplacer la température de transition vers les hautes températures et de réduire à la fois l'aimantation à saturation  $M_s$  et l'aimantation résiduelle  $M_{rs}$  (figure 1.10).

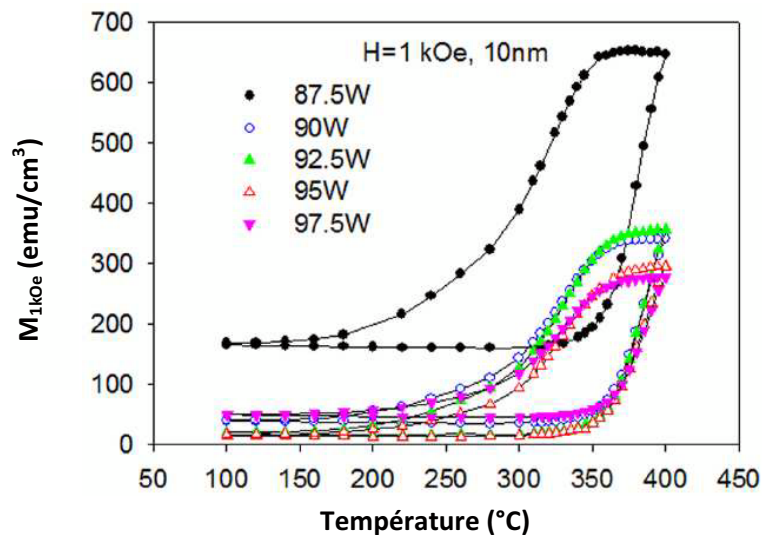


Figure 1.10 : Evolution de l'aimantation en fonction de la température pour des films de 10 nm déposés par sputtering à différentes puissances (cible de Rh uniquement) [16].

Une aimantation résiduelle de 18  $\text{emu/cm}^3$  est observée pour une puissance de 92,5 et 95W. En revanche, lorsque la teneur en Rh augmente et que la puissance atteint 97,5W, l'aimantation résiduelle après la transition FM-AFM augmente de nouveau. Van Driel *et al.* ont aussi prouvé que les films de FeRh enrichis en Rh possédaient une température de transition plus élevée et une aimantation résiduelle plus faible [11].

De plus, cette étude a aussi démontré que l'augmentation de la pression des gaz durant le dépôt produisait un alliage chimiquement ordonné avec une  $T_T$  élevée (semblable au FeRh dans l'état massif) et une transition AFM-FM abrupte [16].

### ▪ Effet de la contrainte

L'effet de la pression des gaz sur la transition du système FeRh a bien été documenté alors que les effets de contrainte des couches minces épitaxiées n'ont pas été bien étudiés. Pour le FeRh à l'état massif et dopé (en ajoutant un certain pourcentage d'impuretés comme le Pd, Pt ou Ir), la température de la transition augmente lorsque le film subit une contrainte en compression [47], [13] et diminue lorsque la contrainte est en tension [14]. L'effet de contrainte d'épitaxie a été directement étudié en mesurant les propriétés magnétiques et structurales avant et après délaminage du film de FeRh de son substrat [34]. Dans cette étude, la température de transition  $T_T$  de la couche de FeRh délaminée est proche de la valeur à l'état massif, ce qui confirme qu'une contrainte par croissance épitaxiale d'une couche sur un substrat peut modifier ses propriétés magnétiques [34]. D'autres études ont suggéré que le déplacement de la température de transition  $T_T$  peut être relié à la distorsion de la maille cristalline du FeRh. En effet, l'augmentation des paramètres dans le plan, induite par les contraintes en tension exercées sur le film de FeRh, stabiliserait la phase ferromagnétique, ce qui conduirait à diminuer la  $T_T$  [48].

Récemment, Cherifi *et al.* [49] ont étudié l'influence d'un champ électrique le long du cristal piézoélectrique de BaTiO<sub>3</sub> sur la réponse magnétique du FeRh. Pour cela, un substrat ferroélectrique de BaTiO<sub>3</sub> a été utilisé pour faire croître un film de Fe<sub>0,5</sub>Rh<sub>0,5</sub> de 22 nm à 630°C (Mode RF). Ils ont ensuite procédé à un recuit à 730°C pendant 90min.

En appliquant un champ électrique de 0,4 kV.cm<sup>-1</sup>, la température de transition AFM-FM est abaissée de 25K. La contrainte épitaxiale appliquée est modulable par l'intermédiaire du piézoélectrique ; la température de transition se déplace alors avec la tension appliquée. Il faut souligner que ce n'est pas un effet direct, tout passe par la contrainte couche/substrat.

▪ Effet du champ magnétique appliqué

Cao *et al.* ont reporté l'évolution de la transition sous différents champs magnétiques (figure 1.11). Les films de FeRh(001) ont été élaborés par pulvérisation cathodique (cible  $\text{Fe}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$ , mode DC) sur des substrats de MgO(100) à température ambiante. Ils ont ensuite été recuits à 700°C pendant 2h.

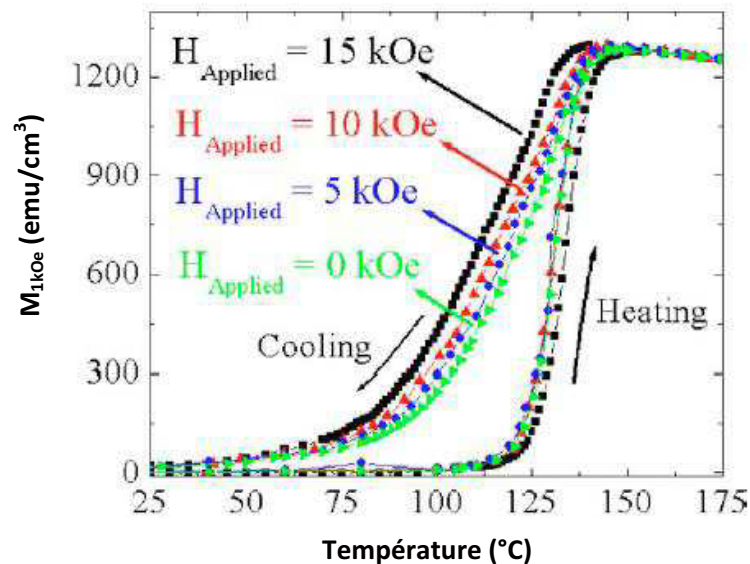


Figure 1.11 : Evolution de l'aimantation de FeRh en fonction de la température à différents champs magnétiques (montée et descente en température) [36].

Sur la figure 1.11, on remarque que la transition se déplace vers les basses températures en augmentant le champ magnétique appliqué [6], [41]. Cette observation est interprétée par la stabilisation de la phase FM [9]. On peut observer une variation de 1K/kOe de  $T_T$ .



### ▪ Effet de la taille

Dans l'article de Han *et al.* [16] les films de FeRh ont été élaborés à 650°C par pulvérisation cathodique (codépôt) sur des wafers de Si, thermiquement oxydés. Les wafers ont été recouverts d'une couche de MgO et les films par du Ru à température ambiante.

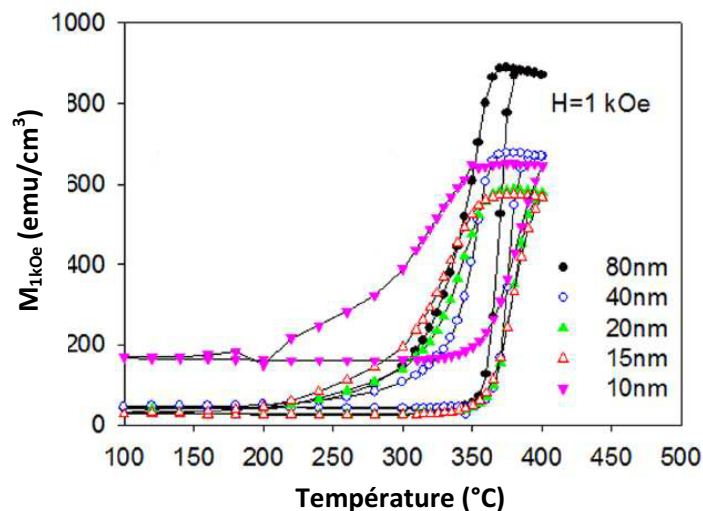


Figure 1.12 : Evolution de la température de transition de FeRh en fonction de l'épaisseur sous un champ de 1 kOe [16].

Tous les films montrent une claire et nette transition magnétique (figure 1.12). L'aimantation diminue avec l'épaisseur du film et la transition s'élargit, ce qui est en accord avec les travaux de Suzuki *et al.* [17]. La température de la transition AFM-FM augmente légèrement lorsque l'épaisseur des films passe de 80 à 40 nm. Ceci peut être attribué à la contrainte induite par le désaccord paramétrique à l'interface entre FeRh et MgO. En revanche, la transition est déplacée vers les basses températures quand l'épaisseur passe de 40 à 10 nm.

Le rapport de l'aimantation résiduelle  $M_r$  dans l'état AFM sur l'aimantation à saturation atteinte dans l'état FM est évalué à 4,5% et reste inchangé lorsque l'épaisseur décroît de 80 à 15 nm. Ce phénomène implique que l'aimantation résiduelle ne provient pas de l'interface (contrainte subie en réduisant la taille) mais des fluctuations de composition du film. En revanche, lorsque l'épaisseur passe de 15 à 10 nm, l'aimantation résiduelle augmente significativement (l'aimantation totale augmente également). Ce résultat est attribué aux effets de surface/interface de la phase FM expliqués par Ding *et al.* [50] et Baldasseroni [53].

Dans un autre article de Han *et al.* [15], la transition AFM-FM a été observée pour un film de 3 nm d'épaisseur. A mesure que l'épaisseur diminue, l'aimantation résiduelle, à basse température augmente et l'amplitude de la transition diminue (figure 1.13). De plus, la transition s'élargit et la température de transition se déplace vers les basses températures (en augmentant le champ magnétique). Cette importante aimantation résiduelle pour des films ultrafins (<10 nm) a été observée dans d'autres études [17].

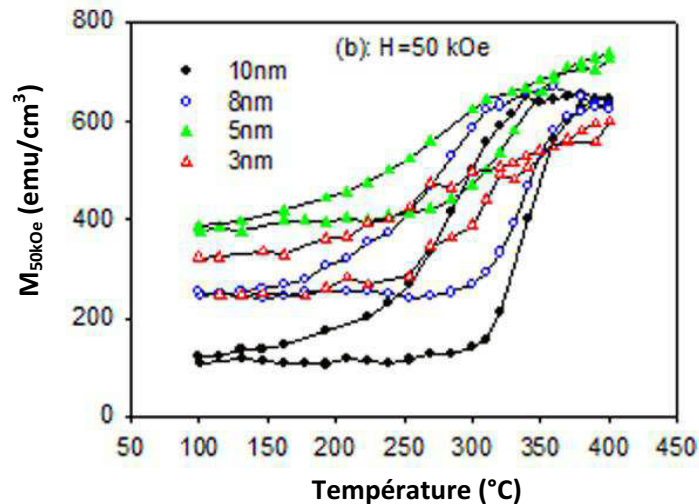


Figure 1.13 : Evolution de la transition AFM-FM du FeRh en fonction de l'épaisseur de la couche (champ appliqué de 50 kOe) [15].

L'aimantation continue d'augmenter avec la température même après la transition AFM-FM. Néanmoins, pour une épaisseur de 8 nm, on observe une claire et nette transition magnétique à une température plus basse que pour un film d'épaisseur 10 nm. En diminuant l'épaisseur en dessous de 5 nm, il semblerait que l'aimantation devienne instable à 50 kOe avec une transition magnétique plus large. La phase FM, quant à elle, peut être stabilisée par un champ magnétique lorsque l'épaisseur des films passe en dessous de 10 nm.

Comme nous venons de le voir dans ce chapitre, le diagramme de phase de l'alliage FeRh est assez complexe d'un point de vue structural et magnétique. La phase  $\alpha''$ , ordonnée et AFM sur laquelle nous nous sommes focalisés, est située dans une petite région du diagramme de phase, dans une gamme de composition restreinte. Pour cette raison, la transition AFM-FM est difficile à obtenir puisqu'elle dépend de nombreux paramètres et en particulier des conditions de dépôt. Cette transition peut ensuite être modifiée et maîtrisée par le champ magnétique appliqué, les contraintes ou la taille.

- [1] M. Fallot, *Ann. Phys.*, vol. 10, p. 291, 1938.
- [2] J. S. Kouvel et C. C. Hartelius, « Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh », *J. Appl. Phys.*, vol. 33, n° 3, p. 1343-1344, 1962.
- [3] G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, et R. Nathans, « Hyperfine Fields and Magnetic Moments in the Fe-Rh System », *J. Appl. Phys.*, vol. 34, n° 4, p. 1044-1045, 1963.
- [4] L. Muldower et F. deBergevin, « Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation in FeRh », *J. Chem. Phys.*, vol. 35, n° 5, p. 1904-1905, août 2004.
- [5] Y. Zhou, X. Gao, et D. Wang, « Exchange interaction and magnetic phase transition in FeRh alloy », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226-230, Part 1, p. 1042-1044, mai 2001.
- [6] A. M. K. A. I. Zakharov, « Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic iron-rhodium alloy », vol. 46, p. 1348-1353, 1964.
- [7] M. R. Ibarra et P. A. Algarabel, « Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 6, p. 4196-4199, août 1994.
- [8] J. S. Kouvel, « Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 1257-1258, mars 1966.
- [9] S. Maat, J.-U. Thiele, et E. E. Fullerton, « Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 21, p. 214432, décembre 2005.
- [10] L. J. Swartzendruber, « The Fe-Rh (Iron-Rhodium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 5, n° 5, p. 456-462, oct. 1984.
- [11] J. van Driel, R. Coehoorn, G. J. Strijkers, E. Brück, et F. R. de Boer, « Compositional dependence of the giant magnetoresistance in  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{1-x}$  thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 2, p. 1026-1036, janv. 1999.
- [12] R. C. Wayne, « Pressure Dependence of the Magnetic Transitions in Fe-Rh Alloys », *Phys. Rev.*, vol. 170, n° 2, p. 523-527, juin 1968.
- [13] L. I. Vinokurova, A. V. Vlasov, N. I. Kulikov, et M. Pardavi-Horváth, « Pressure-induced antiferromagnetism in ferromagnetic  $\text{Fe}_{51.5}\text{Rh}_{48.5}$  alloy », *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 25, n° 2, p. 201-206, décembre 1981.
- [14] M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, et A. K. Dovletov, « Anomalous high entropy change in FeRh alloy », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 3, p. 1689-1695, févr. 1996.
- [15] G. C. Han, J. J. Qiu, Q. J. Yap, P. Luo, D. E. Laughlin, J. G. Zhu, T. Kanbe, et T. Shige, « Magnetic stability of ultrathin FeRh films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 17, p. 17C107, mai 2013.
- [16] G. C. Han, J. J. Qiu, Q. J. Yap, P. Luo, T. Kanbe, T. Shige, D. E. Laughlin, et J.-G. Zhu, « Suppression of low-temperature ferromagnetic phase in ultrathin FeRh films », *J. Appl. Phys.*, vol. 113, n° 12, p. 123909, mars 2013.
- [17] I. Suzuki, T. Koike, M. Itoh, T. Taniyama, et T. Sato, « Stability of ferromagnetic state of epitaxially grown ordered FeRh thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 7, p. 07E501-07E501-3, avril 2009.
- [18] J.-U. Thiele, S. Maat, et E. E. Fullerton, « FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 17, p. 2859-2861, avr. 2003.
- [19] J.-U. Thiele, M. Buess, et C. H. Back, « Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 14, p. 2857-2859, oct. 2004.
- [20] J.-U. Thiele, S. Maat, J. L. Robertson, et E. E. Fullerton, « Magnetic and structural properties of FePt-FeRh exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 40, n° 4, p. 2537-2542, juill. 2004.
- [21] G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, et R. Nathans, « Mössbauer Study of Hyperfine Fields and Isomer Shifts in the Fe-Rh Alloys », *Phys. Rev.*, vol. 131, n° 1, p. 183-190, juillet 1963.
- [22] F. de Bergevin et L. Muldower, *Compt Rend*, vol. 252, p. 1347, 1961.
- [23] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, et P. Jena, « Electronic structure and magnetism of (Rh) $_n$  ( $n=2-13$ ) clusters », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 7, p. 5214-5222, février 1999.

- [24] J. H. Morkkath et G. M. Pastor, « First-principles study of structural, magnetic, and electronic properties of small Fe-Rh alloy clusters », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 5, p. 054407, février 2012.
- [25] S. Dennler, J. Morillo, et G. M. Pastor, « Calculation of magnetic and structural properties of small Co-Rh clusters », *Surf. Sci.*, vol. 532-535, p. 334-340, juin 2003.
- [26] S. Dennler, J. Hafner, M. Marsman, et J. Morillo, « Magnetic doping of 4d transition-metal surfaces: A first-principles study », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 9, p. 094433, mars 2005.
- [27] A. Rampe, D. Hartmann, W. Weber, S. Popovic, M. Reese, et G. Güntherodt, « Induced spin polarization and interlayer exchange coupling of the systems Rh/Co(0001) and Ru/Co(0001) », *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 5, p. 3230-3233, février 1995.
- [28] O. Eriksson, R. C. Albers, et A. M. Boring, « Prediction of ferromagnetism and metamagnetism in 4d transition-metal overlayers on the (001) surface of Ag (4d = Tc, Ru, Rh, and Pd) », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, n° 10, p. 1350-1353, mars 1991.
- [29] M. J. Zhu, D. M. Bylander, et L. Kleinman, « Rhodium monolayer on gold: A 4d ferromagnet », *Phys. Rev. B*, vol. 43, n° 5, p. 4007-4010, février 1991.
- [30] D. Zitoun, M. Respaud, M.-C. Fromen, M. J. Casanove, P. Lecante, C. Amiens, et B. Chaudret, « Magnetic Enhancement in Nanoscale CoRh Particles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, n° 3, p. 037203, juin 2002.
- [31] J. M. Lommel, « Magnetic and Electrical Properties of FeRh Thin Films », *J. Appl. Phys.*, vol. 37, n° 3, p. 1483-1484, 1966.
- [32] J. M. Lommel et J. S. Kouvel, « Effects of Mechanical and Thermal Treatment on the Structure and Magnetic Transitions in FeRh », *J. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 3, p. 1263-1264, 1966.
- [33] N. Duman, A. O. Mekhrabov, et M. V. Akdeniz, « Kinetics of nanoscale precipitation in Ni-Fe-Al alloys: A magnetic monitoring approach », *J. Alloys Compd.*, vol. 509, n° 24, p. 6781-6786, juin 2011.
- [34] Y. Ohtani et I. Hatakeyama, « Features of broad magnetic transition in FeRh thin film », *J. Magn. Mater.*, vol. 131, n° 3, p. 339-344, mars 1994.
- [35] O. Kubaschewski, « Iron - binary phase diagrams », 1982.
- [36] J. Cao, N. T. Nam, S. Inoue, H. Y. Y. Ko, N. N. Phuoc, et T. Suzuki, « Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 07F501, janv. 2008.
- [37] S. Inoue, H. Y. Y. Ko, et T. Suzuki, « Magnetic Properties of Single-Crystalline FeRh Alloy Thin Films », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 44, n° 11, p. 2875-2878, nov. 2008.
- [38] W. Lu, N. T. Nam, et T. Suzuki, « Effect of Pt Doping on the Structure, Magnetic, and Magneto-Optical Properties of Ordered FeRh-Pt Thin Films », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 45, n° 6, p. 2716-2719, juin 2009.
- [39] S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, K. Tsuji, Y. Katayama, K. Kusumi, H. Yokoyama, K. Yaoita, et O. Shimomura, « First-Order Magnetic Phase Transition in bcc FeRh-Ir Alloy under High Pressures up to 6.2 GPa », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 63, n° 3, p. 855-858, mars 1994.
- [40] P. H. L. Walter, « Exchange Inversion in Ternary Modifications of Iron Rhodium », *J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 3, p. 938-939, mars 1964.
- [41] N. V. Baranov et E. A. Barabanova, « Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds », *J. Alloys Compd.*, vol. 219, n° 1-2, p. 139-148, mars 1995.
- [42] J. M. Lommel, « Role of Oxygen in Obtaining Complete Magnetic First-Order Transitions in FeRh Films », *J. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 3, p. 1466-1467, mars 1969.
- [43] M. A. de Vries, M. L. Loving, A. P. Mihai, L. H. Lewis, D. Heiman, et C. H. Marrows, « Hall effect characterization of electronic transition behind the metamagnetic transition in FeRh », *ArXiv12055193 Cond-Mat*, mai 2012.
- [44] Y. Ohtani et I. Hatakeyama, « Antiferro-ferromagnetic transition and microstructural properties in a sputter deposited FeRh thin film system », *J. Appl. Phys.*, vol. 74, n° 5, p. 3328-3332, sept. 1993.

- [45] J. P. Ayoub, C. Gatel, C. Roucau, et M. J. Casanove, « Structure and chemical order in FeRh nanolayers epitaxially grown on MgO(001) », *J. Cryst. Growth*, vol. 314, n° 1, p. 336-340, janv. 2011.
- [46] W. Lu, P. Huang, K. Li, et B. Yan, « Effect of substrate temperature on the crystallographic structure and first-order magnetic phase transition of FeRh thin films », *J. Mater. Res.*, vol. 28, n° 08, p. 1042–1046, avril 2013.
- [47] A. J. Heeger, « Pressure Dependence of the FeRh First-Order Phase Transition », *J. Appl. Phys.*, vol. 41, n° 11, p. 4751-4752, oct. 1970.
- [48] C. Bordel, J. Juraszek, D. W. Cooke, C. Baldasseroni, S. Mankovsky, J. Minár, H. Ebert, S. Moyerman, E. E. Fullerton, et F. Hellman, « Fe Spin Reorientation across the Metamagnetic Transition in Strained FeRh Thin Films », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 11, p. 117201, sept. 2012.
- [49] R. O. Cherifi, V. Ivanovskaya, L. C. Phillips, A. Zobelli, I. C. Infante, E. Jacquet, V. Garcia, S. Fusil, P. R. Briddon, N. Guiblin, A. Mougin, A. A. Ünal, F. Kronast, S. Valencia, B. Dkhil, A. Barthélémy, et M. Bibes, « Electric-field control of magnetic order above room temperature », *Nat. Mater.*, vol. 13, n° 4, p. 345-351, avril 2014.
- [50] Y. Ding, D. A. Arena, J. Dvorak, M. Ali, C. J. Kinane, C. H. Marrows, B. J. Hickey, et L. H. Lewis, « Bulk and near-surface magnetic properties of FeRh thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 07B515, févr. 2008.
- [51] C. Baldasseroni, C. Bordel, A. X. Gray, A. M. Kaiser, F. Kronast, J. Herrero-Albillos, C. M. Schneider, C. S. Fadley, et F. Hellman, « Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 26, p. 262401, juin 2012.



# CHAPITRE II : Croissance par voie physique

---





## II.1 Les techniques de dépôts

Les techniques de dépôt de structures de basse dimension (couches minces, nanofils auto-organisés, nanoparticules...) se divisent en deux catégories :

- Les processus chimiques en phase vapeur appelés dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition).

Ces méthodes d'élaboration sont utilisées lorsque le matériau à déposer est volatil. Elles se résument à introduire et à décomposer un gaz qui contient le produit que l'on cherche à déposer. La formation du film mince est ainsi obtenue par une réaction chimique sur la surface du substrat.

- Les processus physiques PVD (Physical Vapor Deposition).

Ces méthodes consistent à faire passer le matériau en phase vapeur, soit en arrachant des atomes ou des agrégats par bombardement ionique, soit en le chauffant. Dans le cas des techniques de bombardement ionique, l'extraction des ions peut se faire soit par polarisation négative du matériau (pulvérisation cathodique ou directe, montage dit « diode »), soit par accélération d'un faisceau d'ions dirigé vers le matériau (pulvérisation sous faisceau d'ions, ou pulvérisation indirecte, montage dit « triode »). Le chauffage peut quant à lui être réalisé par effet Joule, par jet d'électrons émis par un canon à déflexion électromagnétique ou par ablation laser.

Malgré leurs différences, il se dégage une problématique commune à toutes ces méthodes de synthèse : le contrôle de paramètres comme la taille, la forme, la composition, la densité, la structure cristalline et l'environnement local. Le contrôle de tous ces paramètres est indispensable pour comprendre et maîtriser leurs propriétés physiques et chimiques, en vue de leurs applications potentielles.

### II.1.1 Les synthèses par voies physiques

Le point commun des méthodes de synthèse par voies physiques est la production contrôlée de vapeurs qui vont se condenser sur un substrat. Dans un premier temps, les atomes déposés diffusent puis il y a création de germes (agrégats d'atomes) qui vont croître ou diffuser sur le substrat. Le dépôt d'atomes contrôlé en phase vapeur nécessite l'utilisation d'un bâti de croissance permettant de contrôler l'atmosphère ou d'atteindre des conditions d'ultra vide ( $<10^{-14}$  mbar).

Il existe quatre techniques, dites physiques, couramment utilisées pour élaborer des structures : l'évaporation simple sous vide, l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy, MBE), c'est-à-dire l'évaporation thermique par faisceau d'électrons (electron beam evaporation) ou en utilisant des cellules thermiques, l'ablation par laser pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD) et la pulvérisation cathodique (sputtering).

### ▪ L'évaporation sous vide

C'est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Sa mise en œuvre comporte trois phases :

- Mise sous vide de l'enceinte de dépôt ( $P < 10^{-4}$  mbar).
- Evaporation du matériau à l'aide d'un creuset chauffé à haute température. Le matériau passe alors par une phase liquide.
- Condensation de la vapeur sur le substrat.

Dans une enceinte à vide, connectée à un groupe de pompage, capable d'atteindre une pression résiduelle inférieure à  $10^{-5}$  mbar :

- On charge le matériau à déposer (sous forme de granulés ou de fils) dans un creuset.
- On installe les substrats à recouvrir en face de ce creuset à une distance de quelques dizaines de centimètres (20 à 50 cm en pratique) de manière que la surface à recouvrir soit en vue directe du creuset.
- On évacue l'enceinte à une pression inférieure à  $10^{-5}$  mbar.
- On chauffe le creuset jusqu'à ce que la pression de vapeur atteigne une valeur telle que la vitesse de condensation soit acceptable ( $P > 10^{-2}$  mbar).
- On maintient le chauffage du creuset pour épaissir le dépôt jusqu'à la valeur désirée, puis on coupe le chauffage.
- On isole l'enceinte du groupe de pompage en fermant la vanne d'enceinte, puis on introduit de l'azote pur pour ramener l'enceinte à la pression atmosphérique ; on peut alors ouvrir l'enceinte et récupérer le substrat recouvert du dépôt.

Il existe deux méthodes différentes pour l'évaporation : par effet Joule ou par faisceau d'électrons plus rarement utilisée dans cette méthode. L'évaporation par faisceau d'électrons est plus souvent employée pour des matériaux très réfractaires et sous des vides plus poussés pour l'épitaxie par jet moléculaire.

### *Evaporation par effet Joule*

Cette technique consiste à déposer dans un premier temps des grains, de la grenaille ou des petits bouts de fil du matériau à évaporer dans une nacelle en tungstène, tantale, molybdène ou carbone. La nacelle est ensuite portée à haute température par effet Joule. Les grains fondent puis le métal s'évapore. Les inconvénients liés à cette technique sont :

- La contamination potentielle par la nacelle elle-même.
- L'impossibilité d'évaporer des métaux à haute température de fusion.
- La limite sur l'épaisseur de la couche déposée étant donnée, la faible quantité de métal pouvant être déposée dans la nacelle.

### *Evaporation par faisceau d'électrons*

Dans cette technique, un faisceau d'électrons à haute énergie est dirigé sur le matériau [1], [2] et va permettre un échauffement et une évaporation très localisée.

La source d'électrons est un filament en tungstène chauffé à blanc par un courant. Les électrons sont émis de la surface du tungstène à faible vitesse (émission thermoélectronique). Une tension positive de 4 kV à 10 kV est appliquée au matériau à déposer (qui devient l'anode), ce qui provoque l'accélération des électrons le long des lignes de champ électrostatique. Le faisceau et donc l'échauffement sont concentrés sur la surface du matériau : le matériau en fusion peut ainsi être contenu dans un récipient refroidi puisque le matériau en contact avec les parois du creuset reste solide. Ceci élimine les problèmes de contamination par le creuset et permet de déposer des couches de grande pureté.

Si l'avantage de cette technique est la pureté des couches déposées, les inconvénients principaux sont :

- L'émission de rayons X pouvant endommager les surfaces des substrats.
- L'éjection de gouttelettes hors du creuset pouvant se déposer sur les substrats dans le cas où une trop forte puissance est utilisée.

### ▪ L'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy ou MBE)

Elle consiste à envoyer des flux contrôlés d'atomes ou de molécules sur la surface d'un substrat convenablement chauffé. La croissance est réalisée sous ultravide ( $6.10^{-11}$  mbar) afin d'éviter tout choc ou contamination entre les espèces réactives et d'éventuels gaz résiduels. Les espèces réactives sont obtenues à partir de sources contenues dans des cellules et évaporées ou sublimées sous vide par chauffage (cellule de Knudsen) ou par faisceau d'électrons. Ces sources peuvent être de nature et de dopages différents.

En choisissant les sources, on peut réaliser couche après couche des structures très complexes. La vitesse de croissance est très faible ( $\mu\text{m}/\text{heure}$ ) permettant ainsi de s'approcher le plus possible des conditions d'équilibre thermodynamique. Des caches peuvent s'interposer entre la cellule et le substrat, stoppant ainsi brutalement la croissance et permettant un bon contrôle de l'épaisseur déposée. L'autre avantage de l'épitaxie par jet moléculaire est le contrôle *in-situ* des conditions de croissance grâce à la diffraction d'électrons à haute énergie en incidence rasante RHEED. Les diagrammes de diffraction en deux dimensions donnent en direct des informations sur l'état de la surface.

### ▪ L'ablation laser pulsé

Un faisceau laser impulsionnel (nanoseconde) est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultravide. Dans certaines conditions d'interaction, une quantité de matière est éjectée de la cible et peut être collectée sur un substrat placé en vis-à-vis. La nature et la qualité du dépôt dépendent de nombreux paramètres (énergie du laser, nature et pression du gaz résiduel dans l'enceinte, température du substrat...). Dans tous les cas, il est nécessaire de contrôler le transport des espèces de la cible jusqu'au substrat. Quelques particularités rendent en effet le procédé de dépôt par ablation laser particulièrement attractif :

- Le transfert stœchiométrique de la matière de la cible vers le substrat. Cela facilite le dépôt de matériaux multi-éléments.
- La pureté des cibles est le seul paramètre influençant la pureté des dépôts.
- Le choix du type de matériau que l'on peut déposer est vaste. Il n'est limité que par l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser.

### ▪ La pulvérisation cathodique

C'est la méthode que nous avons retenue pour le dépôt de nos couches de FeRh. Les systèmes étudiés peuvent être des couches simples, des nanoparticules ou des multicouches comprenant des matériaux métalliques ou oxydés. La technique d'élaboration utilisée doit permettre le dépôt de ces deux composés. D'autre part, les épaisseurs à étudier variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, la vitesse de dépôt doit être relativement élevée. La pulvérisation cathodique répond parfaitement aux conditions précédentes.

#### **II.1.2 Principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique consiste à introduire un gaz neutre (Ar dans notre cas), maintenu à pression réduite et ionisé, à l'intérieur d'une enceinte sous vide afin de créer un plasma luminescent. Le pompage se poursuit pendant tout le temps du dépôt pour assurer un contrôle actif de l'atmosphère (pression, composition) à température ambiante. La formation du plasma, suite à l'application d'une tension entre la cible constituée du matériau à déposer et le substrat, induit un bombardement ionique par les ions  $\text{Ar}^+$  de la cible. Les atomes arrachés se déposent alors sur la surface du substrat pour former la couche mince.

Quand une particule telle qu'un ion arrive sur la surface d'un solide, plusieurs phénomènes peuvent se produire : elle peut être réfléchie, s'enfoncer dans le matériau ou entraîner une série de collisions dans le solide conduisant à l'éjection d'un atome. La pulvérisation correspond donc à un transfert de quantité de mouvement entre une particule incidente possédant une forte énergie cinétique et un atome de la cible. Les particules incidentes sont des atomes ou des ions, les ions étant généralement utilisés car ils peuvent être accélérés dans un champ électrique contrairement aux espèces neutres. Certains ions incidents peuvent être neutralisés par les électrons Auger provenant du matériau. Le phénomène d'éjection à l'échelle atomique est comparable à celui qu'on obtiendrait si on tirait sur un tas de billes d'acier avec un fusil chargé de billes d'acier de dimensions équivalentes : les billes projectiles expulseraient celles du tas. Les atomes du matériau cible sont éjectés dans un grand angle solide, traversant le plasma et vont se déposer sur un substrat placé face à la cible. Ils peuvent alors se condenser sur le substrat pour former une couche. Les espèces pulvérisées à partir d'une cible métallique sont majoritairement des atomes, ces derniers étant parfois ionisés dans le plasma [4], [5].

On distingue deux sortes de procédés, permettant de déposer tous types de matériaux, simples ou composés, conducteurs ou diélectriques : le procédé diode à tension continue DC, et le procédé diode à tension alternative haute (ou radio) fréquence HF (ou RF).

- Système DC (Direct Current)

Le matériau à déposer est introduit dans l'enceinte à vide sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimension sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. La plaque est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) qui sera portée à une tension négative de quelques centaines de volts à quelques kilovolts. Une deuxième électrode (l'anode) est placée à quelques centimètres de la cathode ; généralement, (et c'est notre cas), l'anode est maintenue à la masse et sert de porte-substrat (figure 2.1).

Après avoir fait un vide poussé dans l'enceinte ( $<10^{-7}$  mbar) afin d'éviter des phénomènes de pollution, un gaz neutre à pression réduite (de  $10^{-4}$  à 1 mbar), en général de l'argon très pur, y est introduit. Un faible courant d'électrons, dits électrons primaires, produit par la différence de potentiel entre la cathode et l'anode, permet l'ionisation de quelques molécules d'argon en ions  $\text{Ar}^+$  et en  $e^-$ . De la même façon que dans un tube au néon, les électrons issus de ces collisions vont, eux aussi, percuter les atomes d'argon sous l'effet du champ électrique de polarisation, produisant une réaction en chaîne. Le système s'auto-entretient et un plasma se forme. Cette ionisation apparaît comme un nuage luminescent localisé entre les deux électrodes. Les ions positifs  $\text{Ar}^+$  sont quant à eux attirés par la cathode (polarisée négativement) et viennent percuter la cible. Lorsque leur énergie cinétique est supérieure aux énergies de liaison dans le matériau cible, cette collision entraîne l'éjection d'un ou plusieurs atomes, et éventuellement l'émission d'électrons secondaires. Des atomes éjectés iront se déposer sur le substrat placé à quelques centimètres de la cible, tandis que les électrons secondaires permettront la formation de nouveaux ions  $\text{Ar}^+$  nécessaires au maintien du plasma. Les ions  $\text{Ar}^+$  sont ensuite généralement neutralisés et retournent dans l'enceinte sous forme d'atomes. A noter que ce bombardement ionique chauffe légèrement la cible (50 à 150°C) tandis que le substrat n'est que très légèrement chauffé par les électrons et les atomes qui s'y déposent.

Ce mode de pulvérisation convient parfaitement lorsque le matériau à déposer est conducteur (métaux, alliages), même faiblement. En revanche, ce procédé ne permet pas de pulvériser directement un matériau diélectrique : si la cible est isolante, le processus de neutralisation des ions  $\text{Ar}^+$  aboutit à une charge positive de la surface de la cible. Cette charge augmentant, les ions positifs peuvent être refoulés de la surface arrêtant le processus de pulvérisation et empêchant l'entretien du plasma. La polarité de la cible doit être inversée pour attirer suffisamment d'électrons afin d'éliminer la charge de surface.

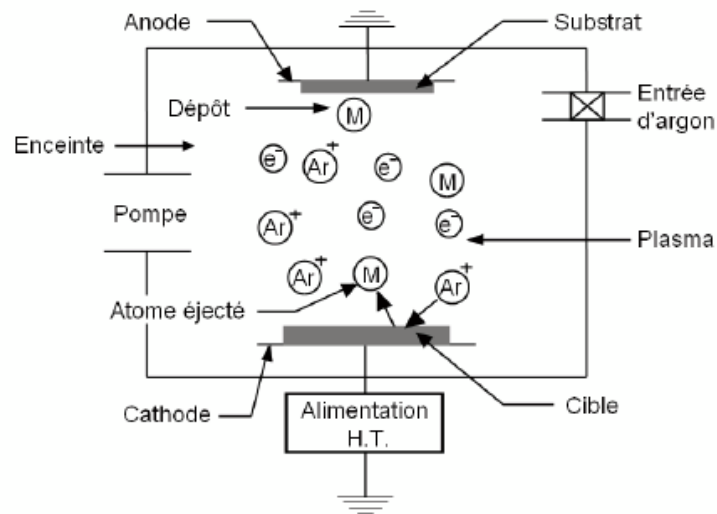


Figure 2.1 : Principe de la pulvérisation cathodique.

- Système RF (Radio Frequency)

Pour pallier cet effet d'écrantage qui repousse les ions  $\text{Ar}^+$ , les matériaux isolants sont déposés en mode radiofréquence (mode RF). Une tension alternative est appliquée entre les deux électrodes sur lesquelles les cibles à pulvériser sont fixées. Le substrat sur lequel va se condenser la couche à déposer est placé à égale distance des 2 électrodes. Les cibles attirent alors alternativement les ions positifs qui les pulvérisent et les électrons négatifs qui neutralisent les charges apportées par les ions. Pour que le procédé fonctionne efficacement, la fréquence de changement de polarité doit être égale ou supérieure à 1 MHz. Les fréquences de 1 MHz et plus, sont des fréquences utilisées en radio-télécommunication et la seule qui soit autorisée pour ce procédé est de 13,56 MHz.

A cette fréquence, la différence de masse entre les électrons et les ions du plasma fait que seuls les électrons sont capables de suivre efficacement les variations temporelles de la tension. De ce fait, beaucoup plus d'électrons viennent frapper la cible lorsque celle-ci est positive, que d'ions  $\text{Ar}^+$  pendant l'alternance négative. Il s'en suit l'apparition d'une tension continue d'auto-polarisation de la cible et la formation d'une charge d'espace qui va accélérer les ions  $\text{Ar}^+$  vers le matériau à déposer et permettre la pulvérisation.

Le mode RF convient également pour des matériaux conducteurs. Plus excitateur pour les électrons que le mode DC, il permet des pulvérisations à de plus faibles pressions d'argon, la tension de polarisation étant fixée, ou à de plus faibles tensions, la pression étant fixée. Les vitesses de dépôts sont comparables à celles du mode DC.



A ces deux systèmes de procédés par pulvérisation cathodique s'ajoutent des modes de fonctionnement :

- Mode magnétron

En mode DC comme en mode RF, l'adjonction d'un champ magnétique de quelques centaines d'Oersted à la surface de la cible permet d'augmenter la vitesse de dépôt en augmentant la probabilité d'ionisation de l'argon (figure 2.2). Les flux de vapeurs métalliques, de l'ordre du dixième de nanomètre d'épaisseur de matière déposée par seconde [6], sont également influencés par la tension accélératrice et la pression d'argon entre la cible et le substrat [7]. Ce champ magnétique créé par des aimants permanents et appliqué perpendiculairement au champ électrique de polarisation, permet de rallonger le parcours des électrons dans le plasma et donc d'ioniser davantage d'atomes d'argon. De plus, il confine les électrons au voisinage de la surface de la cible. Ils ont une trajectoire hélicoïdale à cause de la combinaison du champ électrique et du champ magnétique. Toutefois, du fait de la géométrie des aimants, le plasma est confiné sur une zone localisée de la cible : la vitesse d'érosion de celle-ci n'est donc pas homogène sur toute la surface.

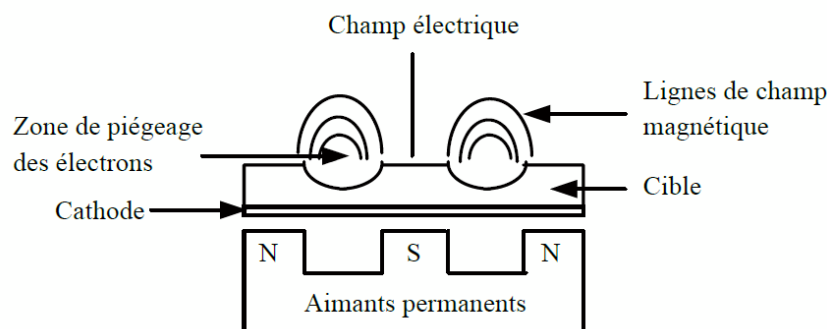


Figure 2.2 : Vue d'un magnétron en coupe.

- Pulvérisation réactive

Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque la masse des particules incidentes est du même ordre de grandeur que celle des particules cibles. L'argon est donc le gaz habituellement choisi pour la pulvérisation cathodique car sa masse est du même ordre de grandeur que celle des métaux communs. De plus, il appartient à la famille des gaz inertes, ce qui évite des réactions chimiques indésirables. Néanmoins, lors des dépôts d'oxydes, d'hydrures ou de nitrures, une pression partielle d'O<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub> ou de N<sub>2</sub> peut être introduite.

En effet, dans un matériau binaire par exemple, les deux espèces ne se pulvérisent pas forcément aussi facilement, et on peut observer une légère perte du constituant le plus volatil lors du transfert jusqu'au substrat (perte d'oxygène au cours de la pulvérisation d'un oxyde par exemple). Pour compenser cela, on utilisera une atmosphère mixte d'argon et d'oxygène. On parle de pulvérisation réactive car le gaz utilisé est chimiquement actif et réagit *in-situ* avec les atomes de la cible. En ajustant les pressions partielles des gaz constituant le plasma, il est ainsi possible d'assurer la stœchiométrie de la couche ou de former un nouveau composé à partir d'un matériau pur. Notons que dans ce cas, les vitesses de dépôts sont fortement diminuées.

Un des principaux avantages de la pulvérisation cathodique par rapport aux techniques d'évaporation est l'élaboration des couches minces sur de grandes surfaces ou des surfaces non planes (tubes, écrans). Il permet en outre une meilleure adhérence du film sur le substrat grâce à l'énergie cinétique des particules incidentes. Le rendement de pulvérisation défini comme le rapport entre le nombre d'atomes ou ions éjectés et le nombre d'ions incidents est assez faible car une grande partie de l'énergie cinétique des ions incidents est dissipée sous forme de chaleur dans la cible. Ce rendement croît avec la masse et l'énergie des particules incidentes jusqu'à ce qu'elles pénètrent trop profondément dans le matériau (implantation) [8]. Le rendement dépend aussi de l'angle d'incidence des ions.

Comme la plupart des synthèses par dépôt en phase vapeur, il est possible de varier la quantité de matière déposée ainsi que la nature et la température du substrat, éléments clefs pour le contrôle de la structure et de la morphologie des nanoparticules par exemple [9]. La nature des cibles a également son importance : il est possible d'utiliser des cibles d'alliages mais la composition des couches obtenues n'est pas toujours identique ( $\pm 5\%$ ) à celle de la cible d'origine à cause des différences de vitesse de dépôt entre les constituants. On peut cependant travailler avec deux cibles monométalliques, ce qui permet de faire varier plus précisément la composition en compensant ces différences de vitesse. La pulvérisation cathodique permet donc une méthode de codéposition avec de nombreux paramètres expérimentaux pour contrôler l'élaboration de structures. Tous ces avantages expliquent pourquoi il s'agit de la méthode d'élaboration la plus employée dans des applications industrielles.

Il existe d'autres méthodes physiques pour fabriquer des structures d'alliages métalliques. Nous citerons seulement ici la technique LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) qui présente la particularité de déposer sur un substrat des agrégats préformés en vol [10]. Ces derniers ne peuvent avoir une taille supérieure à 5 nm et leur densité sur le substrat reste très faible, ce qui présente un avantage pour l'étude fondamentale de nanoparticules uniques mais demeure un problème pour les applications. Notons pour finir que certaines chambres d'élaboration sont équipées de système de caractérisation tels que le RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction), le LEED (Low Energy Electron Diffraction), ou la spectroscopie Auger, qui permettent d'effectuer des analyses du dépôt en temps réel et *in-situ* [3].

### II.2 Description du bâti PLASSYS

Le bâti commercial PLASSYS que nous avons utilisé se trouve dans les locaux du CEMES (figure 2.3). Il est bien adapté à l'élaboration d'échantillons multicouches puisqu'il possède cinq cibles différentes (3 en mode DC et 2 en mode RF). Les paramètres tels que la température du substrat, sa position, les entrées de gaz ou les tensions RF et courants DC appliqués sont asservis par ordinateur.

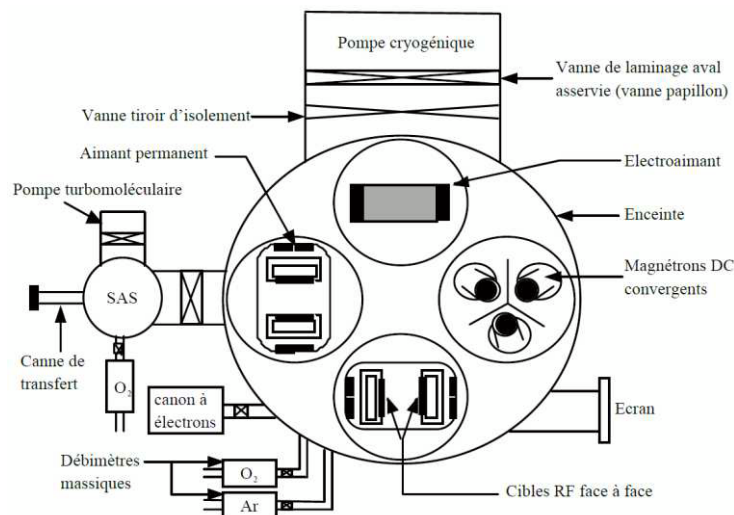


Figure 2.3 : Schéma du bâti PLASSYS.

### II.2.1 Principales caractéristiques du bâti

Une pompe cryogénique d'une capacité de 3000 l/s couplée à une pompe à palettes, assure un vide poussé dans l'enceinte ( $1.10^{-8}$  mbar). Un SAS, maintenu à une pression de  $1.10^{-7}$  mbar à l'aide d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à membrane, permet de rentrer et de sortir l'échantillon sur son porte-substrat sans remettre l'enceinte à la pression atmosphérique.

Cinq cibles sont disponibles dans le bâti. Chacune est équipée d'un cache dont l'ouverture et la fermeture sont pilotées par ordinateur offrant un contrôle précis du temps de dépôt. Trois magnétrons DC convergents permettent de déposer des métaux (Fe, Pt, Co, Au, Al, Ag, Cu...). Lors du dépôt, le substrat est placé au point de convergence des magnétrons situé à environ 15 cm des cibles. Deux diodes en face à face fonctionnant en mode RF servent essentiellement à l'élaboration de couches minces d'oxydes (MgO,  $Al_2O_3$ , NiO,  $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $SrTiO_3$ ...). L'utilisation de cibles face à face associée à la possibilité d'introduire de l'oxygène dans le plasma permet de conserver la composition stœchiométrique d'origine dans le composé binaire, en compensant les problèmes de non-stœchiométrie dus aux différences d'énergie de cohésion et de masse de chaque composé.

Le bâti est aussi équipé d'un dispositif de diffraction électronique RHEED afin de nous renseigner sur la structure cristallographique et la qualité des couches dans le cas d'échantillons épitaxiés. Néanmoins, l'utilisation du RHEED ne peut se faire pendant le dépôt (interaction du faisceau d'électrons avec le plasma) : le RHEED est donc utilisé avant ou après le dépôt de chaque couche.

### II.2.2 Le porte substrat

Afin de positionner successivement l'échantillon au-dessus de chaque cible et d'enchaîner le dépôt des différentes couches, le porte substrat est placé sur un bras articulé. Il peut être translaté verticalement permettant ainsi d'ajuster sa distance aux cibles. Un système de moteurs et crémaillères permet la rotation et le balayage horizontal du porte substrat pendant les dépôts. La vitesse de rotation, l'amplitude et la fréquence du balayage souhaitées sont saisies sur l'ordinateur (figure 2.4).

Une chaufferette, située au-dessus du porte substrat, maintient le substrat à une température comprise entre l'ambiante et 800°C.

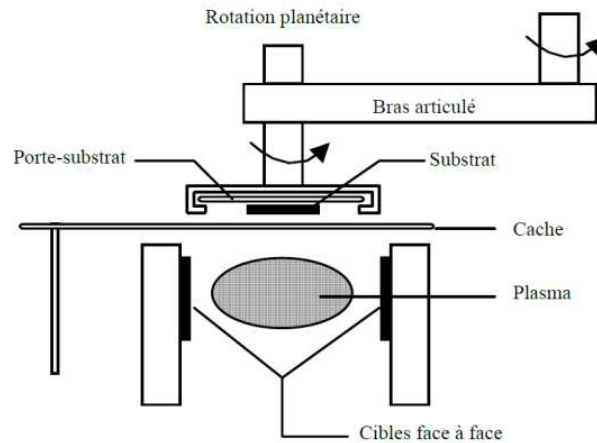


Figure 2.4 : Schéma du porte substrat au-dessus des cibles face à face

Le bâti de pulvérisation cathodique est maintenu sous vide (SAS et enceinte). Le substrat MgO (par exemple) est fixé sur le porte substrat que l'on place dans le SAS au bout de la canne de transfert. Un cycle de pompage permet de réduire la pression dans le SAS afin de permettre l'introduction du porte substrat dans l'enceinte ( $P_{SAS} < 6.10^{-6}$  mbar). Suivant l'étude à réaliser, on peut recuire le substrat ou non. Pour réaliser le dépôt, et après avoir atteint la température souhaitée, il faut lancer le plasma. Pour cela, on ouvre la vanne d'argon et on règle son flux à 50 sccm (standard cubic centimeters per minute). La pression est établie à  $5.10^{-3}$  mbar. On attend la stabilisation. On impose le courant nécessaire à la bonne composition aux cibles de Fe et Rh puis on amène le porte substrat au-dessus des cibles. Les caches sont ouverts durant un temps défini afin d'obtenir la quantité déposée voulue.

### II.3 Mécanismes et modes de croissance

La croissance de métaux sur des substrats d'oxyde a donné lieu ces dernières années à de nombreux travaux motivés tant par les applications potentielles que par la compréhension fondamentale des mécanismes de croissance entre espèces chimiques différentes. Ces études intéressent les physiciens et chimistes qui souhaitent maîtriser la croissance, la morphologie et la répartition des particules métalliques sur l'oxyde. De plus, l'étude de l'interface métal/oxyde permet de mieux comprendre les propriétés chimiques qui en découlent. Les applications sont variées : en couche mince, le métal joue souvent le rôle d'électrode pour des dispositifs dédiés à l'électronique de spin (GMR, TMR...) ou à la microélectronique intégrant des couches d'oxyde généralement isolantes. En couche plus épaisse, il sert également de couche protectrice contre la corrosion ou de filtre optique.

Lorsque le métal croît sous forme de nanoparticules, il devient très intéressant dans le domaine de la catalyse. Dans chaque cas, il est important de contrôler la morphologie, la taille et la répartition des îlots.

### II.3.1 Les différents mécanismes et la croissance

La croissance est par nature un processus hors équilibre. En effet il faut avoir  $P > P_0$  et alimenter la phase vapeur par un flux d'atomes. Suivant la pression, il peut y avoir incorporation uniquement sur les sites favorables (marches, défauts..) ou une incorporation sur marches + nucléation 2D.

Sur la figure 2.5, on définit :

- $T$ , la température du substrat
- $P$ , la pression de la vapeur
- $T_{\text{éq}}$ , la température à l'équilibre vapeur/solide pour la pression  $P$
- $P_0$ , la pression de vapeur saturante à  $T_s$

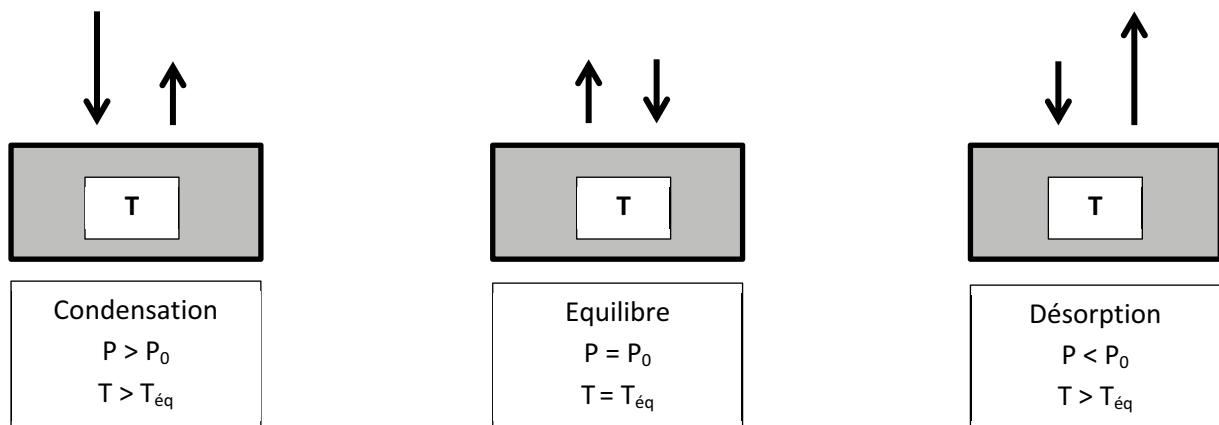


Figure 2.5 : Description des 3 mécanismes en fonction de la température du substrat  $T$  et de la pression  $P_0$  de vapeur saturante à  $T$ .

Plus généralement, on définit  $\mu$ , le potentiel chimique de la phase vapeur et  $\mu_{\text{équil}}$  le potentiel chimique à l'équilibre solide/vapeur. On a alors  $\Delta\mu = \mu - \mu_{\text{équil}}$  (sursaturation).

Si  $\Delta\mu > 0$  on aura croissance et si  $\Delta\mu < 0$  on aura décomposition du substrat

### ▪ Notion d'adatome

Un atome émis par une source d'évaporation arrive sur la surface d'un cristal en position d'adatome. Par les vibrations du réseau, il se déplace jusqu'à un site d'incorporation, une marche, un cluster ou se réévapore. Cet adatome :

- ne fait pas partie de la phase vapeur.
- est en interaction avec la surface.
- ne fait pas partie de la phase solide de façon stable.

Il peut provenir de la phase vapeur (par condensation) ou de la phase solide (grâce aux fluctuations thermiques).

### ▪ Adsoption-désorption

L'adsorption décrit l'interaction de l'adatome avec la surface de la phase solide. Elle est caractérisée par l'énergie d'interaction particule-surface  $E_{ads}$ .

Le phénomène inverse par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de la pression, se nomme la désorption.

Réévaporation ou désorption : la barrière est  $E_{ads}$  et le taux de réévaporation est proportionnel à  $\exp(-E_{ads}/kT)$  où  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

On peut aussi définir le temps moyen de résidence des atomes sur la surface avant la réévaporation  $\tau = \frac{1}{\nu} \exp(E_{ads}/kT)$  où  $\nu$  représente la fréquence dans la direction normale à la surface de l'ordre de celle de vibration du réseau ( $10^{13}$  Hertz).

### ▪ Mécanismes de la diffusion

Lorsque l'agitation thermique est suffisante, les adatoms se déplacent sur la surface en effectuant des sauts discrets d'un minimum de potentiel à un autre (d'un site d'absorption à un autre), de façon aléatoire.

Le coefficient de diffusion en surface s'exprime par la relation :

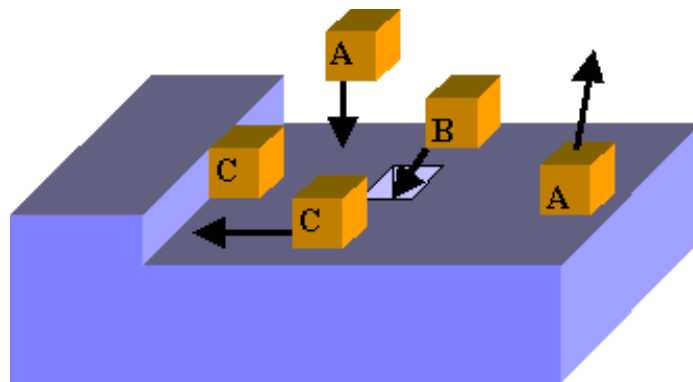
$$D = D_0 \exp(-E_d/kT)$$

Où  $E_d$  est la barrière d'énergie à franchir entre deux sites.

Le libre parcours moyen d'un adatome pendant le temps de résidence en surface est proportionnel à  $\sqrt{\tau D}$ .

Comme nous l'avons vu les 3 mécanismes prépondérants sont les suivants (figure 2.6) :

- Un atome arrive sur la surface et repart de celle-ci. La liaison possible n'étant pas suffisante pour accrocher l'atome (A).
- Un atome tombe dans un trou du réseau et établit immédiatement, vu son environnement, plusieurs liaisons qui le fixent définitivement dans le cristal (B).
- Un atome s'accroche sur le bord d'une marche et reste en moyenne lié (C).



**Figure 2.6 : Mécanismes élémentaires de la croissance épitaxiale. Les atomes dans les trous ou contre les marches établissent des liaisons qui les "collent".**



### II.3.2 Nucléation et coalescence

La nucléation et le processus de croissance dépendent en particulier des conditions expérimentales et de l'état de surface du substrat (figure 2.7). Les paramètres les plus importants sont la température de dépôt  $T$ , l'énergie d'absorption  $E_{ads}$  qui représente l'interaction entre les atomes déposés et le substrat, le travail d'adhésion  $W_{ad}$ , l'énergie de diffusion  $E_d$ , et la densité de défaut  $N_d$  du substrat. Pour un métal déposé sur un oxyde,  $E_{ads}$  et  $E_d$  sont assez faibles et la densité de nucléation  $N$  d'îlots, à une température  $T_d$  relativement basse, est importante. Cependant, à cause du faible parcours moyen avant la réévaporation de l'atome métallique absorbé sur le substrat, la condensation est incomplète.

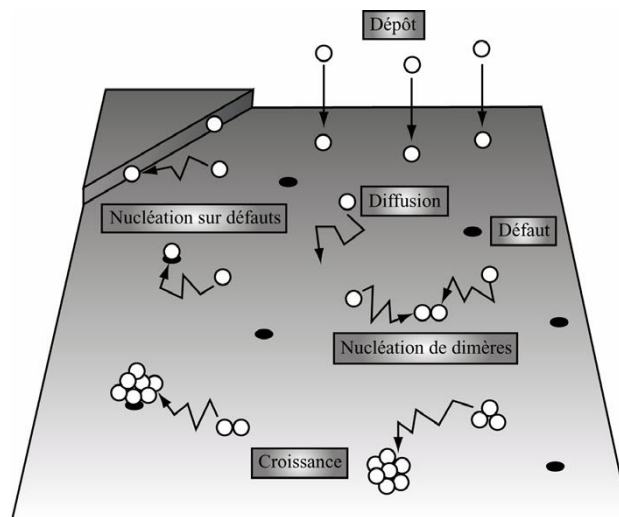


Figure 2.7 : Schéma détaillant les étapes de nucléation et de croissance.

La densité de défauts  $N_d$  de surface du substrat (lacunes, marches, impuretés absorbées...) intervient également sur la densité de nucléation  $N$  d'îlots : différentes études, tant expérimentales que théoriques montrent que ces défauts de surface sont des sites privilégiés de nucléation, même si la température de dépôt permet de modifier sensiblement leur influence [11], [12], [13]. Quand un adatome diffuse vers un défaut, il y est en général piégé. Cela donne lieu à une nucléation dite hétérogène, dans laquelle un agent extérieur est responsable de la formation de germes. Une autre possibilité est qu'un adatome en rencontre un autre au cours de sa migration. Il se forme alors une molécule à deux atomes, dont le coefficient de diffusion est considérablement réduit par rapport à celui du monomère, de sorte que l'on peut considérer ce dimère comme immobile.

Le processus alimente une voie de nucléation dite homogène, dans laquelle le dimère constitue le germe initial. On entre ensuite dans une phase de croissance où les adatoms libres s'agrègent aux germes déjà constitués et où les germes migrent sur le substrat.

Ils s'agglomèrent entre eux et donnent naissance à des structures de morphologie plus ou moins complexe suivant qu'elle est déterminée par la thermodynamique (forme d'équilibre) ou par la cinétique (diffusion limitée par l'agrégation).

Les expériences de croissance de petites particules sur des substrats isolants ont montré que la distribution de taille de ces particules est influencée par des phénomènes post-nucléation, en particulier par la coalescence. Cette coalescence peut être de deux types : dynamique (conséquence de la mobilité des petits îlots sur la surface du substrat) [14], [15] ou statique (résultant du contact entre des îlots voisins qui croissent latéralement) [16], [17], [18]. L'hétérogénéité en taille des îlots peut être la conséquence d'une coalescence dynamique : les îlots formés se détachent de leur site de nucléation, sont libres sur la surface et coalescent entre eux. Les sites de nucléation redevenus inoccupés, deviennent à nouveau un centre de nucléation. On pourra alors faire l'hypothèse que le nombre d'agrégats est à peu près constant et correspond à une densité maximale d'îlots sur la surface.

Nous avons vu que la croissance métal sur oxyde était régie par de nombreuses variables tant chimiques que thermodynamiques. Les conditions d'élaboration jouent aussi un rôle fondamental et permettent, en partie, de contrôler le mode de croissance.

### II.3.3 Mouillage

Les rappels concernant le mouillage ne s'appliquent pas seulement au système métal/oxyde, même si nous focaliserons notre attention sur ce système. La croissance d'îlots métalliques sur divers substrats et, en particulier sur des cristaux ioniques ou des surfaces d'oxyde, a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Divers travaux ont montré que l'adhésion entre les métaux et les oxydes est sensible à de subtiles variations chimiques à l'interface [19], [20], [21], [22], [23], [24]. Un seul paramètre, le travail d'adhésion, permet de caractériser le mouillage d'un matériau sur l'autre. Le travail d'adhésion à l'équilibre d'un système liquide/solide est formellement défini comme le travail réversible qu'il faut fournir pour séparer une interface liquide/solide et créer ainsi deux surfaces libres liquide/vapeur et solide/vapeur :

$$W_{ad} = \gamma_d + \gamma_s - \gamma_i$$

où  $\gamma_d$  et  $\gamma_s$  sont respectivement les énergies de surface ( $\text{J.m}^{-2}$ ) du dépôt et du substrat et  $\gamma_i$  l'énergie d'interface.

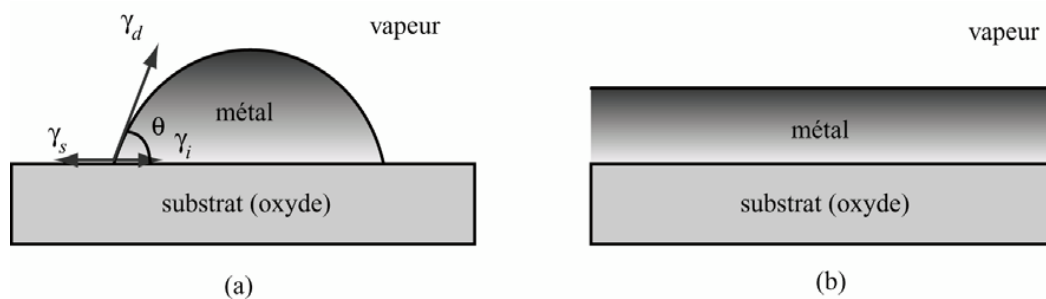
La relation de Young-Dupré permet de déterminer l'angle de mouillage  $\theta$  (angle de contact entre la goutte et le substrat à l'équilibre [11] (figure 2.8). Elle s'écrit :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_i}{\gamma_d}$$

Le travail d'adhésion s'exprime alors aussi en fonction de l'angle de contact :

$$W_{ad} = \gamma_d (1 + \cos \theta)$$

De cette équation, que l'on retrouve simplement par analyse vectorielle, Pask et Fulrath [25] interprètent un bon mouillage comme une indication d'une forte liaison chimique. Nous voyons qu'à un petit angle de contact (fort mouillage) correspond une forte valeur de  $W_{ad}$  (bonne adhésion), la limite étant  $\theta=0$  où le métal recouvre entièrement le substrat. Pask et Fulrath ajoutent qu'une bonne adhésion doit être une indication d'une diminution de l'énergie d'interface qui se produit lorsqu'une liaison de type ionique ou covalente est formée à l'interface respectivement par échange ou partage d'électrons.



**Figure 2.8 : Schémas d'une croissance 3D (a) ou 2D (b).**

## II.4 Croissance épitaxiale

Ce paragraphe présente quelques principes généraux et les mécanismes gérant la croissance épitaxiale qui est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal. Etymologiquement, « épi » signifie « sur » et « taxis », « arrangement ».

La croissance de couches épitaxiales est un cas particulier de la croissance cristalline. Son étude s'intéresse à l'organisation des atomes depuis les premiers stades de la croissance jusqu'à la formation d'un film épais. Le mode de croissance de la couche sur le substrat dépendra des caractéristiques (chimiques, élastiques, structurales...) des deux matériaux.

L'épitaxie correspond à la continuité du réseau cristallin à travers l'interface. La croissance épitaxiale est alors une croissance ordonnée des atomes d'un matériau A, la couche, sur un matériau B, le substrat. Pour obtenir une telle croissance, il est nécessaire que le matériau B soit monocristallin et présente une surface quasi parfaite. Il faut également que les conditions de dépôts (pression et température) permettent la condensation et la diffusion des adatoms sur cette surface.

Réaliser un dépôt par épitaxie permet d'obtenir un accord d'orientation et de position cristallographique entre le réseau atomique de la couche déposée et celui du substrat. L'épitaxie dépend fortement de la nature cristalline, de l'orientation et de la qualité de la surface de départ sur laquelle se fait le dépôt. Dans le cas où cet accord de position a lieu, il convient de préciser la relation d'épitaxie c'est-à-dire la relation d'orientation entre le substrat et le dépôt. La notation utilisée précise les plans cristallins du substrat et du dépôt (notés entre parenthèse ()) parallèles à l'interface ainsi que deux directions (notées entre crochets []) parallèles entre elles. La détermination de la relation d'épitaxie est basée sur des considérations géométriques ou énergétiques.

Il existe 2 régimes : au début de la croissance, le matériau A adapte le paramètre de maille dans le plan de croissance du substrat B. C'est le régime pseudomorphe. Il y a accumulation d'énergie élastique dans le film lorsque l'épaisseur augmente. Lorsque cette énergie élastique accumulée devient supérieure à l'énergie nécessaire pour créer des dislocations (et que la cinétique le permet) le matériau A relaxe dans sa structure naturelle. C'est la relaxation plastique qui marque, dans la croissance, le début du régime relaxé (figure 2.9). On peut définir le désaccord paramétrique (ou misfit) par la différence de paramètre de maille entre la couche et le substrat par :

$$f = \frac{a_{couche} - a_{substrat}}{a_{substrat}}$$

$f$  est défini ici par rapport au substrat. Certains auteurs tels que Yang et al [26] utilisent  $f'$  qui représente le désaccord paramétrique par rapport à la couche et correspond à la déformation plastique  $\varepsilon_{//} = \frac{a_{substrat} - a_{couche}}{a_{couche}}$ .

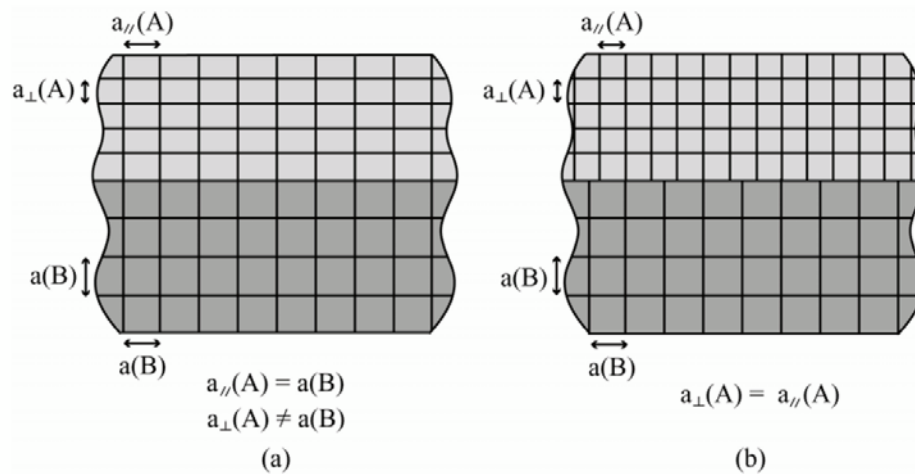


Figure 2.9 : Schéma d'une croissance épitaxiale pseudomorphe (a) ou relaxée (b) dans le cas d'un matériau cubique.

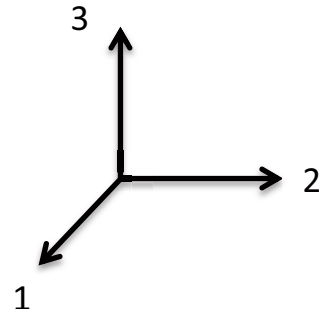
#### II.4.1 Déformation élastique

La couche subit une déformation élastique dans le plan de l'interface à cause du désaccord paramétrique. C'est une déformation réversible qui disparaît si l'origine de la contrainte est retirée. La théorie de l'élasticité linéaire anisotrope permet de connaître la déformation de la maille élémentaire du dépôt en fonction de ses constantes élastiques et du désaccord paramétrique suivant les 3 directions de l'espace.

Pour un cristal cubique, seules trois constantes élastiques sont nécessaires pour décrire le comportement élastique du matériau. Le tenseur des contraintes est relié au tenseur des déformations par :

$$\sigma = c \cdot \varepsilon_i$$

où  $\sigma$  est le tenseur des contraintes,  $c$  celui de l'élasticité et  $\varepsilon$  le tenseur des déformations. Si les trois axes du trièdre direct sont 1, 2 et 3 où 1 et 2 sont les axes du plan de croissance et 3 l'axe de croissance, le développement tensoriel donne :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{bmatrix}$$


Pour une orientation de croissance [001],  $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=\varepsilon_{//}$  et  $\varepsilon_{33}=\varepsilon_{\perp}$

$$\sigma_{33} = 0 = C_{12}\varepsilon_{11} + C_{12}\varepsilon_{22} + C_{11}\varepsilon_{33} = 2C_{12} \varepsilon_{//} + C_{11}\varepsilon_{\perp}$$

$$\text{Donc } \varepsilon_{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{//}$$

L'épitaxie du FeRh(001) sur le MgO(001) s'effectue selon la relation suivante :

$$\text{FeRh}(001)[110] \parallel \text{MgO}(001)[100]$$

Elle se fait via une rotation de  $45^\circ$  de la maille de FeRh(001) dont l'axe [110] se superpose à l'axe [100] du MgO entraînant un désaccord paramétrique  $f = \frac{a_{\text{FeRh}}\sqrt{2}-a_{\text{MgO}}}{a_{\text{MgO}}}$  (figure 2.10)

Numériquement, on a  $a_{\text{FM}}=0,2997$  nm et  $a_{\text{AFM}}=0,2987$  nm et donc  $f_{\text{FM}}=0,67\%$  et  $f_{\text{AFM}}=0,34\%$ .

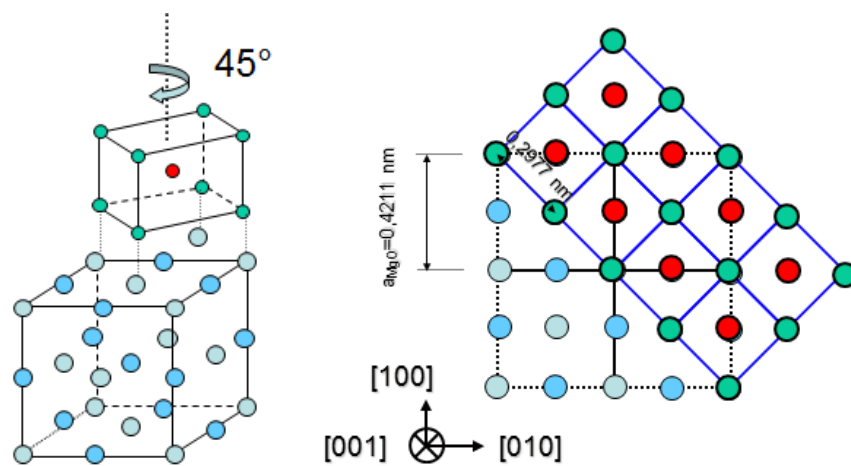
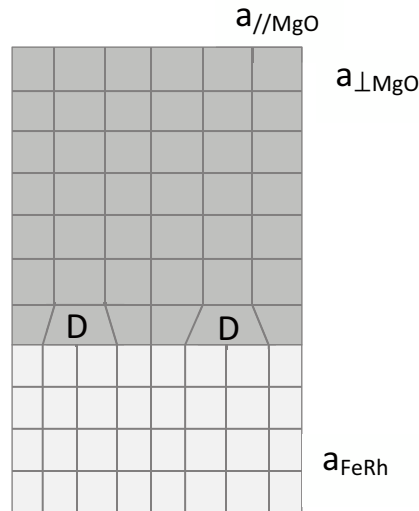


Figure 2.10 : Schéma de l'épitaxie du FeRh sur MgO.

Dans le cas de l'épitaxie à 45° d'une couche de FeRh sur un substrat de MgO, la maille de la couche, de paramètre supérieur à celui du substrat, va se contracter avec une déformation  $\varepsilon_{//} < 0$ . Perpendiculairement au plan de croissance, le paramètre de maille de la couche va s'allonger avec une déformation  $\varepsilon_{\perp} > 0$ .



**Figure 2.11 : Relaxation de la couche de FeRh au-delà de l'épaisseur critique. Des dislocations permettant à la couche d'adapter son paramètre de maille sont présentes à l'interface entre la couche et le substrat.**

### II.4.2 Relaxation plastique

Si on continue d'augmenter l'épaisseur du film épitaxié de FeRh, alors l'énergie élastique emmagasinée dans le film va continuer à augmenter jusqu'à dépasser l'énergie requise pour la nucléation de dislocations. Dans un film épitaxié, les dislocations sont nucléées de manière générale depuis la surface. En effet, dans un tel film, le nombre d'impuretés ou défauts cristallins, sites de nucléation classique des dislocations, est très faible. Par contre, la surface d'un film contraint en compression développe des ondulations, et la contrainte y est plus élevée que la valeur moyenne dans le film : les dislocations vont nucléer dans ces zones. Ensuite, elles vont croître jusqu'à atteindre l'interface avec le substrat où elles permettent de relaxer tout ou partie des contraintes. On appellera les dislocations situées à l'interface couche-substrat dislocations d'adaptation du désaccord de paramètre de maille.

Pour rappel, ces dislocations sont des défauts linéaires caractérisés par le vecteur de Burgers noté  $\mathbf{b}$ , qui matérialise le déplacement entre les bords d'une coupure dans le cristal. Le vecteur de Burgers d'une dislocation doit être égal à un vecteur du réseau pour que la périodicité du cristal soit respectée. Si le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation, il s'agit d'une dislocation coin, si le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation, c'est une dislocation vis.

L'épaisseur au-delà de laquelle des dislocations sont introduites dans la couche sera nommée épaisseur critique de relaxation plastique. Il existe des expressions théoriques permettant de calculer cette épaisseur critique connaissant les constantes élastiques des matériaux et le désaccord paramétrique [27], [28], [29], [30], [31].

Les systèmes de glissement des dislocations d'un monocristal sont fonction de la structure cristalline. Dans le cas d'une structure *cfc*, les plans de glissement sont  $\{111\}$  et les directions  $\langle 110 \rangle$ . Pour une structure *cc* on aura  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  et  $\{123\}$  comme plans de glissements et  $\langle 111 \rangle$  comme directions.





- [1] B. Bian, K. Sato, Y. Hirotsu, and A. Makino, "Ordering of island-like FePt crystallites with orientations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 23, pp. 3686–3688, décembre 1999.
- [2] L. Castaldi, K. Giannakopoulos, A. Travlos, and D. Niarchos, "Coevaporation of CoPt nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 14, pp. 2854–2856, Oct. 2004.
- [3] J. M. Schroer, T. N. Rhodin, and R. C. Bradley, "A quantum-mechanical model for the ionization and excitation of atoms during sputtering," *Surf. Sci.*, vol. 34, no. 3, pp. 571–580, février 1973.
- [4] Z. Šroubek, "The theoretical and experimental study of the ionization processes during the low energy ion sputtering," *Surf. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 47–59, juillet 1974.
- [5] S. Stavroyiannis, I. Panagiotopoulos, D. Niarchos, J. A. Christodoulides, Y. Zhang, and G. C. Hadjipanayis, "CoPt/Ag nanocomposites for high density recording media," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 23, pp. 3453–3455, Dec. 1998.
- [6] J. Ariake, T. Chiba, S. Watanabe, N. Honda, and K. Ouchi, "Magnetic and structural properties of Co–Pt perpendicular recording media with large magnetic anisotropy," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 287, pp. 229–233, février 2005.
- [7] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. New York: Wiley-Blackwell, 1980.
- [8] M. Takahashi and R. Oshima, "Annealing effect on phase transition of equiatomic FeRh alloy," *Mater. Trans. - JIM*, vol. 36, no. 6, pp. 735–742, 1995.
- [9] L. Favre, V. Dupuis, E. Bernstein, P. Mélinon, A. Pérez, S. Stanesco, T. Epicier, J.-P. Simon, D. Babonneau, J.-M. Tonnerre, and J.-L. Hodeau, "Structural and magnetic properties of CoPt mixed clusters," *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 1, p. 014439, juillet 2006.
- [10] O. ERSEN, "Etude structurale et magnétique de couches minces anisotropes à bases de cobalt (Etude par DAFS de la structure locale des couches epitaxées)," 2001. .
- [11] J. Villain and A. Pimpinelli, *Physique de la croissance cristalline*. Paris: Eyrolles, 1999.
- [12] C. R. Henry, "Surface studies of supported model catalysts," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 31, no. 7–8, pp. 231–325, 1998.
- [13] J. A. Venables, *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [14] T. A. McLauchlan, R. S. Sennett, and G. D. Scott, "Continuous Observations with the Electron Microscope on the Formation of Evaporated Films of Silver, Gold, and Tin," *Can. J. Res.*, vol. 28a, no. 5, pp. 530–534, Sep. 1950.
- [15] R. Kern, A. Masson, and J. . Métois, "Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences....," *Gallica*, 1968. [Online]. Available: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k4802884>. [Accessed: 10-Mar-2015].
- [16] G. Zinsmeister, "Theory of thin film condensation part C: Aggregate size distribution in island films," *Thin Solid Films*, vol. 4, no. 5, pp. 363–386, Nov. 1969.
- [17] J. A. Venables, "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics," *Philos. Mag.*, vol. 27, no. 3, pp. 697–738, Mar. 1973.
- [18] D. Kashchiev, "Kinetics of thin film coalescence due to crystallite surface migration," *Surf. Sci.*, vol. 55, no. 2, pp. 477–493, mai 1976.
- [19] J. P. Hirth and J. R. Rice, "On the thermodynamics of adsorption at interfaces as it influences decohesion," *Metall. Trans. A*, vol. 11, no. 9, pp. 1501–1511, Sep. 1980.
- [20] J. R. Rice and J.-S. Wang, "Embrittlement of interfaces by solute segregation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 107, pp. 23–40, Jan. 1989.
- [21] T. Hong, J. R. Smith, and D. J. Srolovitz, "Impurity effects on adhesion: Nb, C, O, B, and S at a Mo/MoSi<sub>2</sub> interface," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 20, pp. 13615–13625, mai 1993.
- [22] T. Hong, J. R. Smith, and D. J. Srolovitz, "Impurity effects on adhesion," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 5, pp. 615–618, février 1993.
- [23] J. R. Smith, T. Hong, and D. J. Srolovitz, "Metal-Ceramic Adhesion and the Harris Functional," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 25, pp. 4021–4024, juin 1994.

- [24] U. Gangopadhyay and P. Wynblatt, "Modification of the gold/graphite interfacial energy by interfacial adsorption of nickel," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 94–100, Jan. 1995.
- [25] J. A. Pask and R. M. Fulrath, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VIII, Nature of Wetting and Adherence," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 45, no. 12, pp. 592–596, décembre 1962.
- [26] K. Yang, T. Anan, and L. J. Schowalter, "Strain in pseudomorphic films grown on arbitrarily oriented substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 65, no. 22, pp. 2789–2791, Nov. 1994.
- [27] J. W. Matthews, S. Mader, and T. B. Light, "Accommodation of Misfit Across the Interface Between Crystals of Semiconducting Elements or Compounds," *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 9, pp. 3800–3804, Aug. 1970.
- [28] R. People and J. C. Bean, "Calculation of critical layer thickness versus lattice mismatch for  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  strained-layer heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 322–324, Aug. 1985.
- [29] P. M. J. Marée, J. C. Barbour, J. F. van der Veen, K. L. Kavanagh, C. W. T. Bulle-Lieuwma, and M. P. A. Vieggers, "Generation of misfit dislocations in semiconductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 62, no. 11, pp. 4413–4420, Dec. 1987.
- [30] J. H. Van der Merwe and W. A. Jesser, "The prediction and confirmation of critical epitaxial parameters," *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 4968–4974, Nov. 1988.
- [31] S. M. Hu, "Misfit dislocations and critical thickness of heteroepitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 11, pp. 7901–7903, Jun. 1991.

# CHAPITRE III :

## Caractérisations structurales et magnétiques : les outils de l'étude

---



### III.1 Diffraction

La diffraction est un cas particulier d'un phénomène physique plus général : la diffusion. La diffusion est le processus d'interaction entre des particules ou des ondes et la matière dans lequel une partie de l'énergie du rayonnement peut être échangée avec le milieu. Les particules ou les ondes sont défléchies par un obstacle. La diffraction correspond à une diffusion cohérente et élastique par une structure périodique. Elle se ramène à l'étude de l'interférence d'une infinité de vibrations élémentaires.

La diffraction d'une onde ne se produit que lorsque sa longueur d'onde devient du même ordre de grandeur que l'objet diffractant. Suivant la structure à étudier, un rayonnement de longueur d'onde appropriée devra être utilisé (photons, électrons, neutrons).

Plusieurs traitements théoriques de la diffraction sont possibles : la théorie cinématique applicable au cas des échantillons minces ou la théorie dynamique qui prend en compte par exemple la double diffraction. Après avoir défini le réseau réel et le réseau réciproque, ces deux théories seront présentées ainsi que les particularités des diffractions par les rayons X et les électrons.

- Réseau réel et réseau réciproque

Un cristal est une répétition dans les trois dimensions d'atomes, d'ions ou de molécules. Trois vecteurs déterminent le plus petit volume qui, répété, donne tout le cristal. Ce plus petit volume est appelé cellule unité. Les vecteurs de base sont notés  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , et le volume élémentaire est égal à  $v = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \wedge \mathbf{a}_3)$ . Chaque atome (ion, molécule) sera maintenant indexé dans la cellule par :

$$\mathbf{R} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

Une famille de plans cristallographiques  $\{hkl\}$  est un ensemble de plans parallèles et équidistants. Un de ces plans passe par l'origine puis le second intercepte les axes en  $a_1/h$ ,  $a_2/k$ ,  $a_3/l$ . Les entiers  $h$ ,  $k$ ,  $l$  sont les indices de Miller. Une représentation simple des propriétés de ces plans est obtenue en introduisant un vecteur  $\mathbf{K}$  perpendiculaire aux plans  $hkl$  et dont la norme est l'inverse de la distance entre plans.  $\mathbf{K}$  est défini dans une nouvelle base formée des vecteurs  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  et  $\mathbf{b}_3$  : c'est le réseau réciproque. Les 3 vecteurs de cette nouvelle base sont définis par :

$$\mathbf{b}_i = \frac{a_j \cdot a_k}{a_i \cdot (a_j \wedge a_k)} \text{ avec } i, j, k = 1, 2 \text{ ou } 3.$$

Chaque vecteur est perpendiculaire aux deux vecteurs du réseau réel d'indices différents. Cette relation se retrouve en calculant les produits scalaires :  $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = 0$ ,  $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_3 = 0$  et  $\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 1$ . On généralise ces relations en écrivant :  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 1$  si  $i = j$  et 0 si  $i \neq j$ .

Le vecteur  $\mathbf{K}$  s'écrit maintenant  $\mathbf{K} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$ . Plus généralement, tout vecteur du réseau réciproque est défini par  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ .

### ▪ Théorie cinématique et théorie dynamique

La théorie cinématique est fondée sur plusieurs hypothèses : le rayon incident n'est pas atténué par la diffraction sur le réseau cristallin, son intensité est toujours très grande devant celle des faisceaux diffractés et enfin les rayons diffractés ne sont pas rediffractés. De plus, l'interaction entre le faisceau incident et les faisceaux diffractés est négligeable. Cette théorie s'applique dans le cas de la diffraction à l'infini de la lumière connue sous le nom de diffraction de Fraunhöffer. Une onde émise par un point devient plane à une grande distance de l'objet. Donc si une onde plane interagit avec un objet, une onde plane est récupérée loin de l'objet.

La théorie cinématique ne tient pas compte de plusieurs phénomènes : le rayon incident peut être atténué par la diffraction (cristal épais, défauts, atomes lourds...), les rayons secondaires peuvent être rediffractés et il peut aussi exister des interférences entre l'onde primaire et les diverses ondes diffractées. L'intensité du faisceau incident n'est donc pas toujours très supérieure à celle des faisceaux diffractés. Par exemple, lorsque le faisceau diffracté est en condition de Bragg, la diffraction est décrite par la théorie dynamique. Elle s'applique au cas de la diffraction des électrons où l'interaction particule-matière est grande.

### ▪ Relations de Laue

Laue a décrit le phénomène d'interférence en se basant sur le fait que les ondes se renforcent quand elles sont en phase, c'est-à-dire quand elles sont cohérentes (interférences constructives). Les ondes sont en phase si la différence de marche entre deux ondes diffusées par deux centres diffuseurs adjacents est un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Si les centres diffuseurs sont séparés de la distance  $a$ , que l'onde incidente fait un angle  $\alpha$  avec la ligne joignant les deux centres diffuseurs et est diffractée avec un angle  $\alpha'$ , la différence de marche AB-CD s'écrit  $a(\cos\alpha' - \cos\alpha)$  et la condition de Laue  $a(\cos\alpha' - \cos\alpha) = h\lambda$ , avec  $h$  entier (figure 3.1).

En trois dimensions, deux autres relations peuvent être écrites :

$$B(\cos\beta' - \cos\beta) = k\lambda \text{ et } c(\cos\gamma' - \cos\gamma) = l\lambda$$

Ce sont les trois relations de Laue. Lorsque ces trois relations sont vérifiées, un faisceau diffracté est produit. Bragg a simplifié ces équations en proposant une loi construite dans l'espace réel tandis qu'Ewald a proposé une relation dans l'espace réciproque.

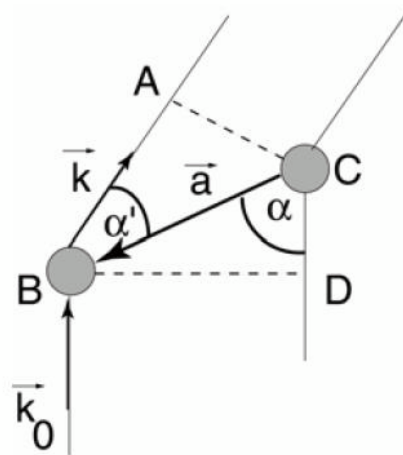


Figure 3.1 : Schéma des centres diffuseurs espacés de  $a$  pour modéliser la relation de Laue.

#### ▪ Relation de Bragg

Bragg a énoncé que les ondes se comportaient comme si elles étaient réfléchies par les plans atomiques (figure 3.2). Ces ondes vont interférer de manière constructive si leur différence de marche est un nombre entier de longueurs d'ondes, soit  $n\lambda = 2d\sin\theta$ .

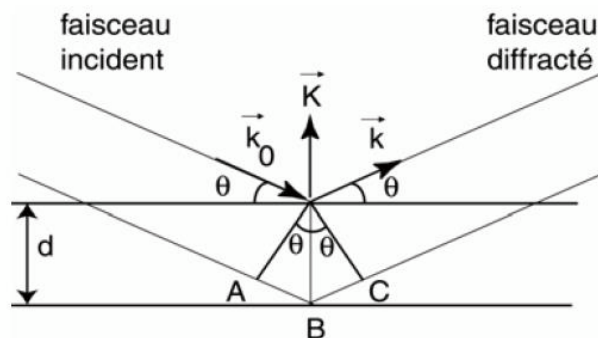


Figure 3.2 : Schéma de la diffraction de plans orientés à  $\theta$  par rapport au faisceau incident.



Les approches de Bragg et de Laue sont strictement équivalentes. En reprenant celle de Laue et en considérant les vecteurs de base du réseau direct, les cosinus des angles sont exprimés en fonction de  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}_0$  et  $\mathbf{a}_1$  (figure 3.1) :

$$\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}_0 = ||\mathbf{a}_1|| \times ||\mathbf{k}_0|| \cos \alpha = \frac{||\mathbf{a}_1|| \cos \alpha}{\lambda} \text{ soit } \cos \alpha = \frac{\lambda(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}_0)}{||\mathbf{a}_1||}$$

$$\text{De la même manière, } \cos \alpha' = \frac{\lambda(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}_0)}{||\mathbf{a}_1||}$$

$(\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k} - \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{k}_0) = h$ , et en le répétant suivant les autres dimensions :

$$(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{k} - \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{k}_0) = k \text{ et } (\mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{k} - \mathbf{a}_3 \cdot \mathbf{k}_0) = l.$$

Le vecteur  $\mathbf{K}$  est défini tel que  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$  et  $||\mathbf{K}|| = \frac{1}{d_{hkl}}$

Comme  $||\mathbf{K} - \mathbf{k}_0|| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ , on obtient  $2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$

### ▪ Construction d'Ewald

La construction d'Ewald définit la direction d'une onde diffractée par l'intersection de deux ensembles de points. Le premier est la sphère d'Ewald de rayon  $||\mathbf{k}|| = ||\mathbf{k}_0|| = \frac{1}{\lambda}$ .

Le second écrit le fait que le vecteur  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  correspond à un vecteur du réseau réciproque. Lorsque la sphère coupe un point du réseau réciproque la condition de Bragg est respectée (figure 3.3).

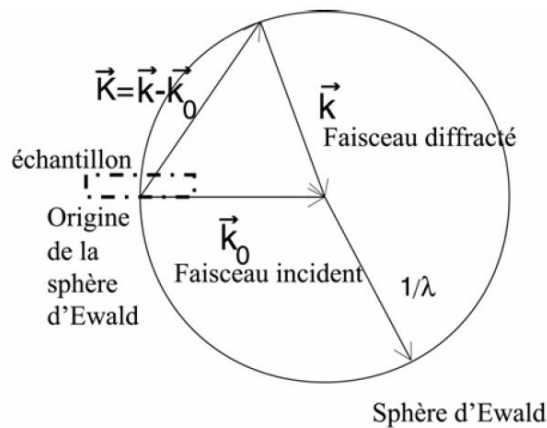


Figure 3.3 : Construction d'Ewald.

▪ Facteur de structure

La position des atomes est définie par le motif de la structure et la périodicité. Parallèlement à la série de plans réticulaires (hkl), il peut exister des plans formés par différentes espèces atomiques.

L'interférence des rayons réfléchis par des plans différents donne lieu au facteur de structure. C'est l'équivalent des amplitudes de diffusion atomiques pour les cellules. La théorie de la diffusion exprime le déphasage introduit par un atome sous la forme  $2\pi \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_i$  avec  $\mathbf{r} = x_i \mathbf{a}_1 + y_i \mathbf{a}_2 + z_i \mathbf{a}_3$  et  $\mathbf{K} = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$

Le facteur de structure s'écrit  $F_{hkl} = \sum f_i \exp(2\pi i (h x_i + k y_i + l z_i))$  où  $f_i$  est le facteur de diffusion atomique qui dépend de l'espèce chimique. Cette expression se simplifie en considérant des structures particulières.

L'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure  $I \propto FF^*$

Pour un réseau cubique simple, quelle que soit la réflexion hkl considérée, aucune combinaison ne donne un facteur F nul. Ainsi, comme aucune amplitude de diffraction n'est nulle, toutes les réflexions sont permises.

Cas d'un cfc

Pour le réseau cubique à faces centrées (cfc), les coordonnées des quatre atomes de la maille élémentaire sont introduites dans l'équation générale [(x,y,z)=(0,0,0), ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ), ( $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ), ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )]. Le facteur suivant est obtenu si une seule espèce atomique existe dans la structure :

$$F_{hkl} = f_i (1 + \exp(\pi i (h+k)) + \exp(\pi i (h+l)) + \exp(\pi i (l+k)))$$

Si h, k et l sont de même parité, toutes les exponentielles seront de la forme  $\exp(2\pi i n)$  avec n entier. Dans ce cas,  $F=4f$  et apparaîtra une onde diffractée. Sinon  $F=0$  et il n'y aura pas d'ondes diffractées.

Cas d'un cc

Le système centré comporte 2 atomes par maille, les atomes propres à la maille les plus simples ont pour coordonnées : (0,0,0) et ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ). Si la somme (h+k+l) est paire (h+k+l)/2 est un entier et  $F=1+1=2f$ . Si la somme (h+k+l) est impaire (h+k+l)/2 est un demi entier et  $F=1-1=0$ . Dans ce cas, il y a interférence destructive des ondes émises par chacun des atomes de la maille, la transmission est nulle.

### Cas du FeRh

Dans notre cas très particulier, la structure cubique centrée de l'alliage FeRh parfaitement ordonné (structure B2) est composée de 2 espèces en proportion 50-50. Le fer est en position (0,0,0) et le rhodium en  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

$$F_{hkl} = f_{Fe} + f_{Rh} \exp(\pi i (h+k+l))$$

Si la somme  $(h+k+l)$  est paire  $F_{hkl} = f_{Fe} + f_{Rh}$ . Si la somme est impaire  $F_{hkl} = f_{Fe} - f_{Rh}$ .

Les facteurs de diffusion atomiques sont tabulés en fonction de  $\sin \theta/\lambda$  dans les tables internationales de cristallographie. En pratique, il est plus simple d'utiliser des fonctions d'interpolation numérique pour décrire les facteurs de diffusion atomiques. La fonction d'interpolation la plus souvent utilisée est valable pour  $\sin \theta/\lambda$  compris entre 0 et  $2 \text{ \AA}^{-1}$ , cas qui correspond à la résolution de la plupart des expériences de diffraction :  $f_0(\sin \theta/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) + c$ . Les coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c$  sont aussi donnés dans les tables internationales de cristallographie (Volume IV, 2.2B, 1974). Deux termes correctifs doivent être ajoutés au facteur de diffusion atomique.  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$  décrivent les variations en amplitude et en phase du facteur de diffusion par rapport à  $f_0$  dues à l'absorption des rayons X. Le facteur de diffusion corrigé devient  $f = f_0 + \Delta f' + \Delta f''$  (cf. Annexe).

### III.1.1 RX

Les mesures de réflectivité et de diffraction (DRX) ont été réalisées sur le diffractomètre Panalytical Empyreana du LPCNO à l'INSA de Toulouse. Il est équipé d'une source au cobalt (radiation  $K_{\alpha 1}$ ) et d'un monochromateur au germanium Ge (220). Le schéma de la configuration est représenté sur la figure 3.4.

Comme on le verra dans la suite, la réflectivité sera une technique utilisée pour déterminer l'épaisseur et la rugosité des films déposés. La diffraction aux grands angles nous permettra quant à elle d'analyser la structure des phases, de mesurer le paramètre de maille hors plan et enfin de quantifier le degré d'ordre dans la phase  $\alpha''$ .

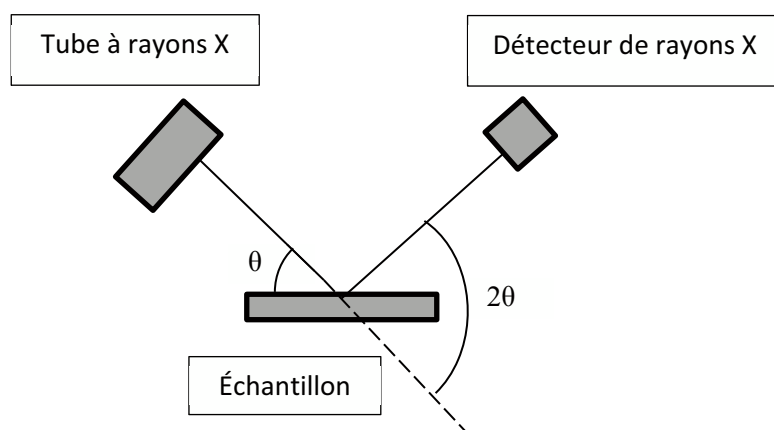


Figure 3.4 : Configuration  $\theta$ - $2\theta$  utilisée pour la mesure DRX.

Si on réalise la diffraction d'un rayonnement X par un cristal en utilisant la méthode du goniomètre de Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), on obtient un diffractogramme représentant l'intensité des raies en fonction de l'angle de détection  $2\theta$ . Notons que dans cette configuration, ce sont les plans orientés parallèlement au plan du substrat qui diffractent. Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder au paramètre de maille.

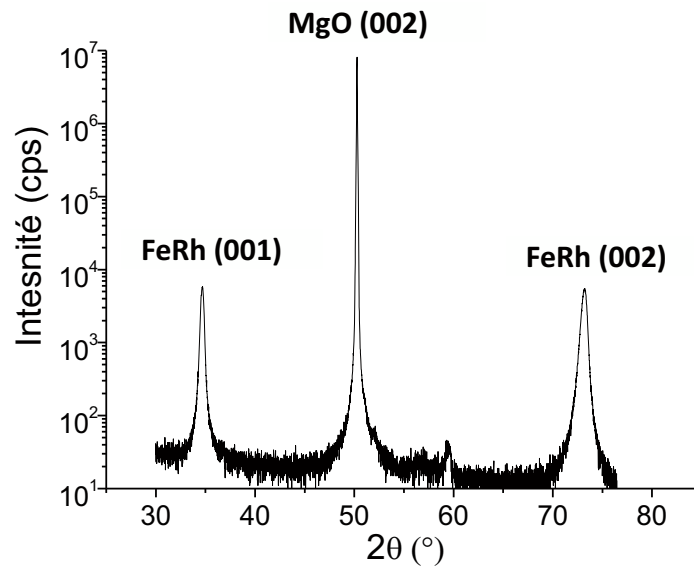


Figure 3.5 : Spectre de diffraction d'une couche de FeRh de 50 nm déposée sur un substrat de MgO.

Après mesure et enregistrement du spectre RX expérimental, dépendant de l'appareil et des conditions de mesure, on observe clairement le pic fondamental (002) et le (001) de surstructure typique de la structure B2-bcc. Le rapport des intensités de ces pics est utilisé pour mesurer le degré d'ordre dans le film. Dans une structure chimiquement ordonnée, le degré d'ordre est quantifié par le paramètre d'ordre  $S$ , défini dans l'alliage en composition stœchiométrique comme :

$$S = \frac{r_A - x_A}{1 - F_A}$$

où  $A$  correspond à l'une des espèces (Fe ou Rh),  $r_A$  à la fraction des sites  $A$  occupés par la bonne espèce atomique,  $x_A$  à la fraction atomique des atomes  $A$  dans l'alliage et  $F_A$  à la fraction des sites  $A$  dans la structure (sites occupés par les atomes  $A$  dans une structure parfaitement ordonnée). Le paramètre  $S$  varie entre 0 (désordre) et 1 (ordre).

Comme nous l'avons vu, l'intensité diffractée théorique est proportionnelle au facteur de structure au carré. Le coefficient de proportionnalité dépendra des caractéristiques de l'appareil utilisé et aux conditions de mesure. Des facteurs correctifs devront donc être appliqués. Cette partie sera détaillée dans le chapitre IV.

### III.1.2 Réflectivité

La réflectivité est une technique d'étude de films minces basée sur la formation d'interférences entre une onde réfléchiée et une onde réfractée-réfléchiée. Les spectres de réflectivité sont caractérisés par la présence de franges appelées franges de Kiessig. Il s'agit d'interférences entre l'onde incidente réfléchiée sur le dioptre air-film et l'onde réfractée transmise jusqu'à l'interface et réfléchiée [1].

La réflectivité est une technique applicable sur tous les états de la matière (amorphe, liquide ou cristal) puisque c'est une technique purement optique qui ne nécessite pas d'ordre à courte distance.

#### ▪ Dioptre plan

Pour observer les maxima d'interférences, les ondes réfléchiées doivent être en phase. Il faut que la différence de marche  $\Delta$  entre l'onde réfléchiée à l'interface air-couche et l'onde réfléchiée à l'interface couche-substrat soit un multiple entier de la longueur d'onde  $\lambda$ . Pour observer au contraire des minima d'intensité, la différence de marche doit être un multiple de  $\lambda/2$ . Entre ces deux situations, l'intensité oscille. Ainsi on peut écrire à partir de la figure 3.6 :

$$\Delta = n (AB+BC)-AD = p\lambda$$

La loi de Snell-Descartes nous donne  $\sin\theta = n \sin\theta'$ , soit

$AB = BC = \frac{e}{\cos\theta'} = \frac{ne}{\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}$  où  $e$  est l'épaisseur du film,  $n$  l'indice de réfraction du film,  $\theta$  l'angle d'incidence de l'onde par rapport à la normale à la surface et  $\theta'$  l'angle de réfraction de l'onde par rapport à la normale à la surface.

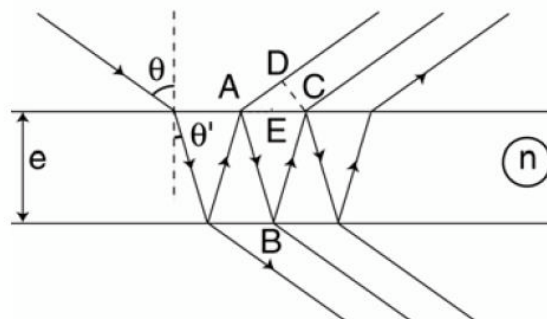


Figure 3.6 : Principe de la réflectivité.

Un calcul géométrique simple permet d'écrire :

$$\Delta = 2e \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta} = p\lambda$$

L'expression mathématique de  $\Delta$  indique que la différence de marche dépend de l'épaisseur de la couche, de son indice et de l'angle  $\theta$ . La réflectivité consiste à mesurer l'intensité réfléchie en fonction de l'angle  $\theta$ . La simulation de la période des franges permet de retrouver l'épaisseur de la couche. On a aussi accès à la rugosité et dans notre cas elle est relativement faible et varie de 0,2 à 0,4 nm.

### III.1.3 Particularités de la diffraction des électrons

Les faisceaux électroniques interagissent avec le potentiel électrostatique de la matière donc avec la répartition des noyaux et des électrons. L'interaction électron-matière étant forte, il faudra utiliser un échantillon mince pour une étude en transmission.

- Etude en transmission

Avec un faisceau électronique d'énergie 200 keV, la longueur d'onde est égale à 0,002 nm et le diamètre de la sphère d'Ewald est de 1000 nm<sup>-1</sup>. La sphère peut être assimilée à un plan. Etant donnée la très faible épaisseur effective de matière dans les modes de diffraction électronique, il y a toujours relâchement des conditions de diffraction selon la normale à la surface de l'objet. Les domaines de diffraction sont réduits à de fins bâtonnets de longueur  $2/t$  où  $t$  est l'épaisseur de l'échantillon. Pour qu'il y ait excitation d'une réflexion sélective hkl d'intensité non nulle, il suffit que la sphère d'Ewald coupe le domaine de diffraction correspondant sans nécessairement passer par un nœud.

Le mode opératoire le plus souvent utilisé en diffraction dans un MET est la diffraction d'aire sélectionnée. La zone de l'objet est choisie lors de l'observation en mode image et centrée sur l'écran. Cette région est isolée par l'insertion d'un diaphragme dans le plan de l'image de la lentille objectif. Seuls les électrons passant au travers de cette ouverture participeront à l'image ou au diagramme de diffraction. Le passage en mode diffraction permet alors de visualiser sur l'écran le diagramme correspondant à la zone étudiée.

Les figures de diffraction des différentes structures suivant l'orientation sont données ci-dessous. Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas de la structure *cfc* des tâches de diffraction apparaîtront si  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont de même parité (figure 3.7).

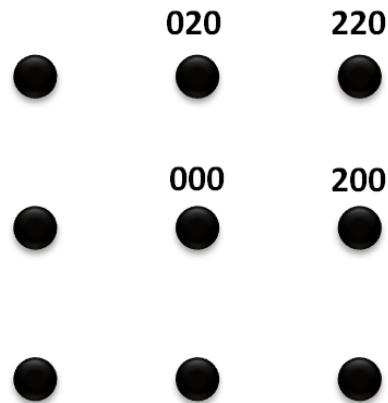


Figure 3.7 : Figure de diffraction de la structure *cfc* en orientation [001].

En ce qui concerne la structure *cc*, pour observer des tâches de diffraction, il faut que la somme  $(h+k+l)$  soit paire (figure 3.8a). Dans le cas particulier d'une structure chimiquement ordonnée, on observera des tâches supplémentaires dites de surstructure pour  $(h+k+l)$  impaire (figure 3.8b).

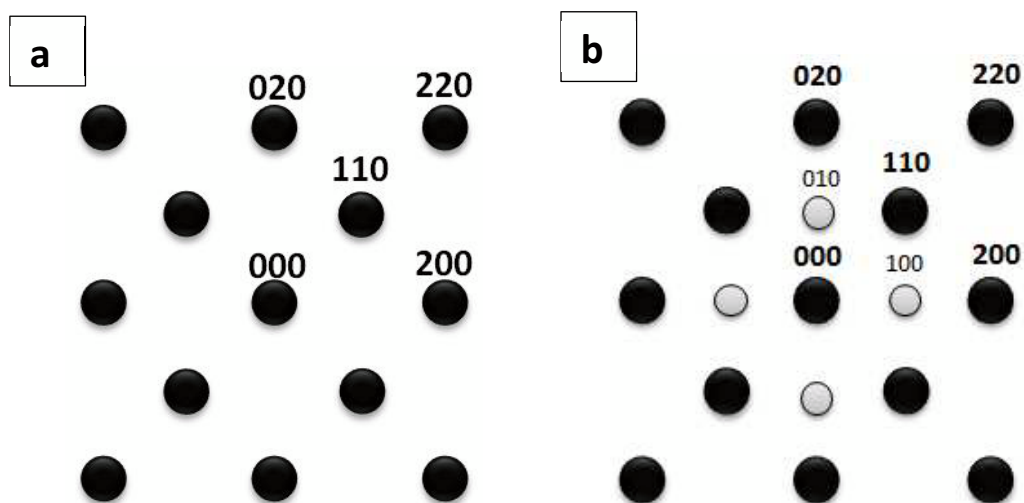


Figure 3.8 : Figure de diffraction de la structure *cc* (a) désordonnée et (b) ordonnée en orientation [001].



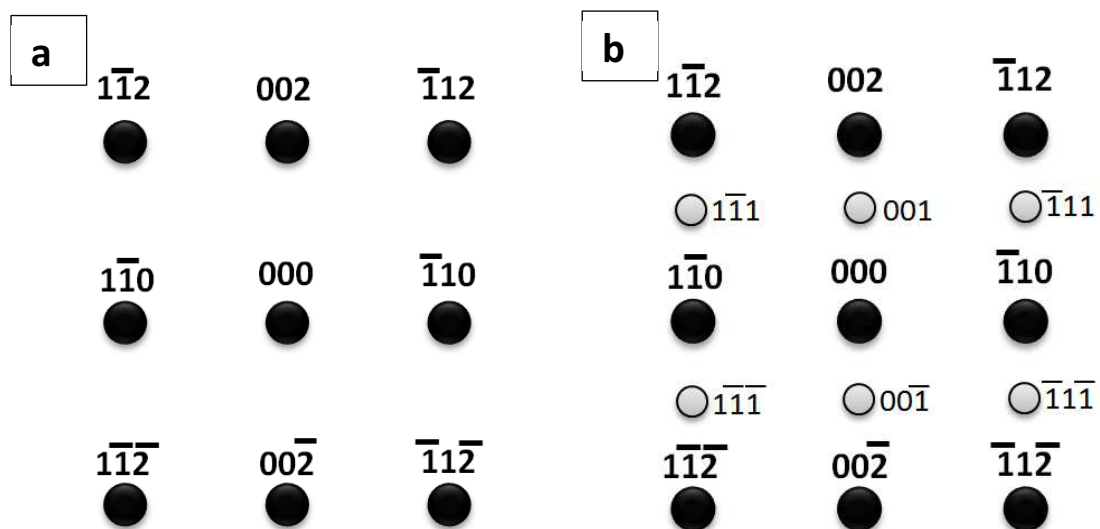


Figure 3.9 : Figure de diffraction de la structure  $cc$  (a) désordonnée et (b) ordonnée en orientation  $[110]$ .

### ▪ Etude de la diffraction de surface : RHEED

Pour contrôler l'épitaxie en cours ou à la fin du dépôt et connaître le mode de croissance, la diffraction d'électrons en incidence rasante (Reflectivity of High Electron Energy Diffraction ou RHEED) est utilisée. Une analyse précise permet aussi d'obtenir des informations à l'échelle microscopique et de connaître le paramètre des plans diffractants.

#### Technique expérimentale

Un faisceau d'électrons monocinétique d'énergie comprise entre 10 keV et 100 keV est envoyé en incidence rasante (0 à 2°) sur le cristal et l'intensité diffractée par la surface est enregistrée. Les mesures sont réalisées sous vide dans le bâti de sputtering à la fin du dépôt avec un faisceau monocinétique d'énergie 20 kV soit  $\lambda = 0,0086$  nm. Cette technique est compatible avec les techniques de dépôts de couches minces (visualisation possible des électrons sur un écran fluorescent, grande distance source-échantillon et échantillon-récepteur).

La condition de conservation de moment est à respecter dans le plan ; toute projection de  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  qui donne un vecteur du réseau réciproque dans le plan va autoriser la diffraction. Il existe un ensemble de vecteurs  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  dont la projection correspond au même vecteur du réseau réciproque : des lignes le long desquelles peuvent se trouver tous ces vecteurs  $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$  vont ainsi être observées et expliquent l'apparition des raies normales à la surface [2][3].

Dans le cas réel, la troisième dimension n'est jamais totalement absente et il y a superposition de deux réseaux 2D et 3D. Pour une surface lisse, la contribution 3D apparaît avec une modulation de l'intensité diffractée le long des raies.

#### Diagramme RHEED

Il faut maintenant connaître le lieu d'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque de la surface 2D. L'intersection des lignes du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald donne des points. Ces points sont répartis sur un arc de cercle dans le diagramme RHEED. Ceci est vérifié dans le cas d'une surface parfaite ou présentant des terrasses de dimension supérieure à la longueur de cohérence des électrons (figure 3.10a).

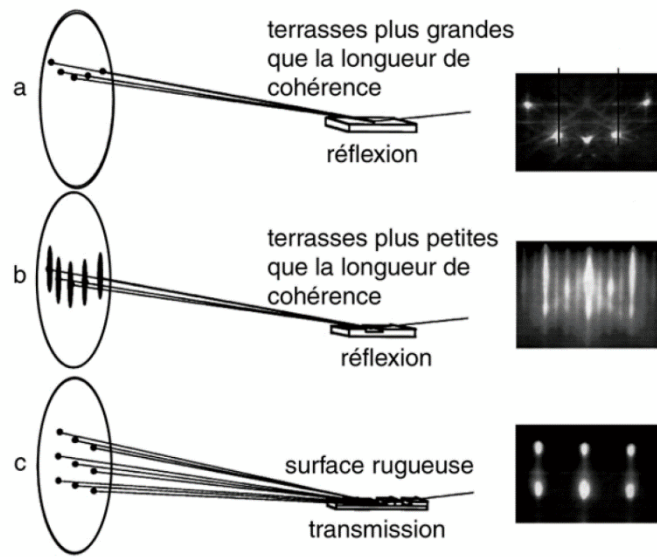


Figure 3.10 : Clichés RHEED selon la morphologie de la surface.

L'observation de tiges sur le cliché (figure 3.10b) s'explique en tenant compte des imperfections de l'appareillage (largeur et divergence du faisceau d'électrons qui étalent l'origine des  $k$  et le centre de la sphère) et de la surface (rugosité, terrasses de dimension inférieure à la longueur de cohérence du faisceau). Si la surface devient très rugueuse, un cliché de diffraction de volume par transmission à travers les « bosses » est observé (figure 3.10c) [4].

## **III.2 MET**

### **III.2.1 Présentation générale**

La composante de base du microscope électronique en transmission est la colonne (figure 3.11). Les différences essentielles par rapport à un microscope optique concernent :

- La source constituée d'un canon à électrons.
- Les lentilles électromagnétiques dont les caractéristiques varient de façon continue avec le courant d'excitation.
- L'image finale obtenue sur un écran fluorescent.

Sachant que les électrons interagissent très fortement avec la matière et donc avec l'atmosphère, il est nécessaire d'opérer sous vide élevé. Leur libre parcours moyen avec des tensions supérieures à 100 kV n'est que de l'ordre de quelques mm. Par ailleurs, les impacts des électrons sur la colonne, l'échantillon ou certaines pièces de l'appareil constituent des sources de RX nécessitant un blindage efficace.

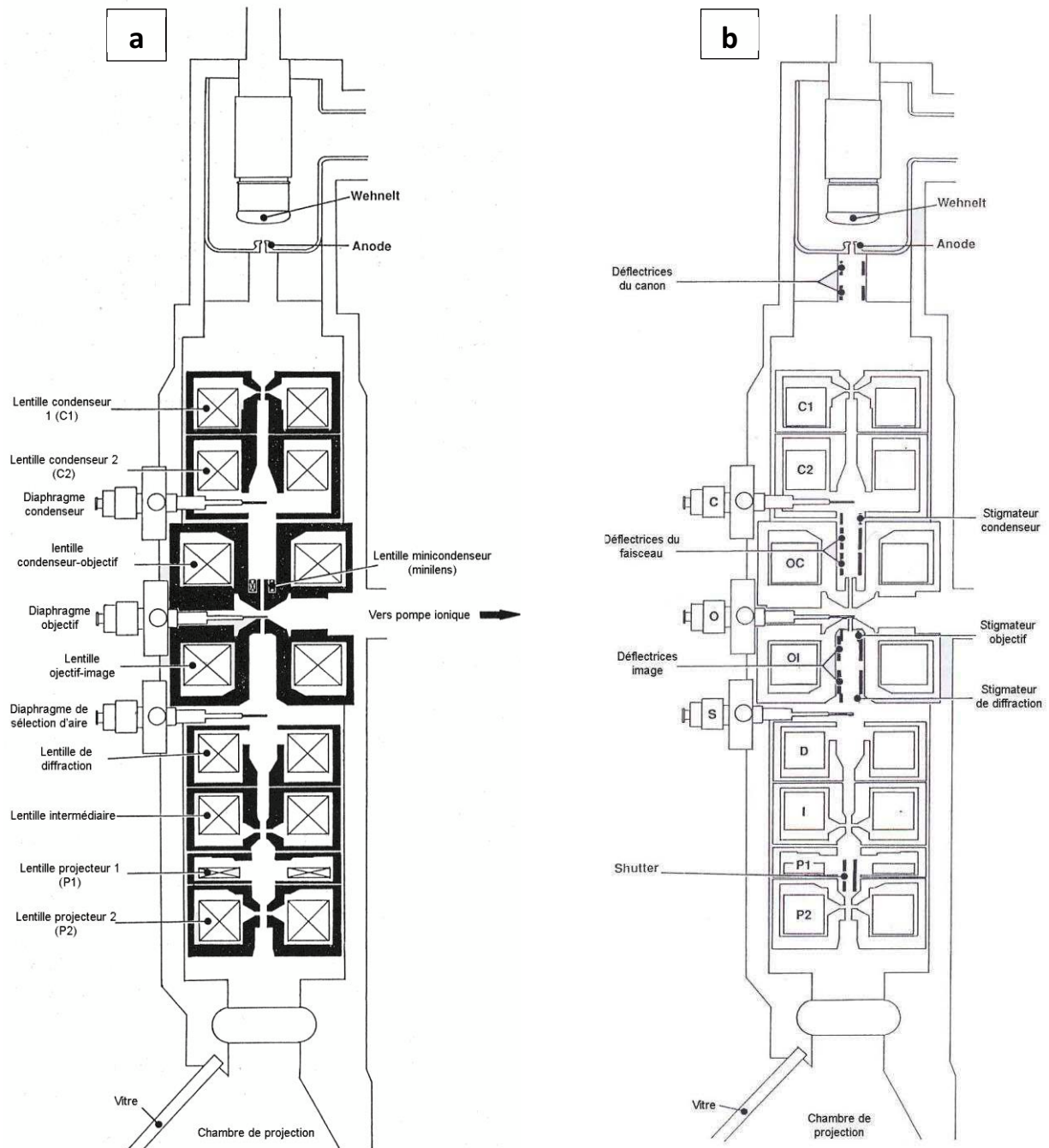


Figure 3.11 : Schéma de la colonne d'un microscope électronique à transmission (a) lentilles et diaphragmes (b) déflecteurs et stigmatiseurs.

### Production des électrons

Le faisceau électronique est généré par le canon à électrons. Deux types de canons peuvent être distingués : le canon thermoélectronique et le canon à émission de champ (FEG)

Dans l'émission thermoionique, un métal, chauffé dans le vide à une température suffisante, va libérer un certain nombre d'électrons ayant acquis l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel  $\phi$  correspondante.

Le canon à électrons comprend une cathode formée du filament et du cylindre de Wehnelt et d'une anode (figure 3.12). L'ensemble Wehnelt-anode focalise les électrons en un point appelé « cross over » constituant la véritable source de l'appareil. Son diamètre est de l'ordre de 100 microns. Les cathodes les plus courantes sont en filament de tungstène. Celle en LaB6 fournissent une brillance supérieure (travail d'extraction plus faible) mais exigent un vide plus poussé.

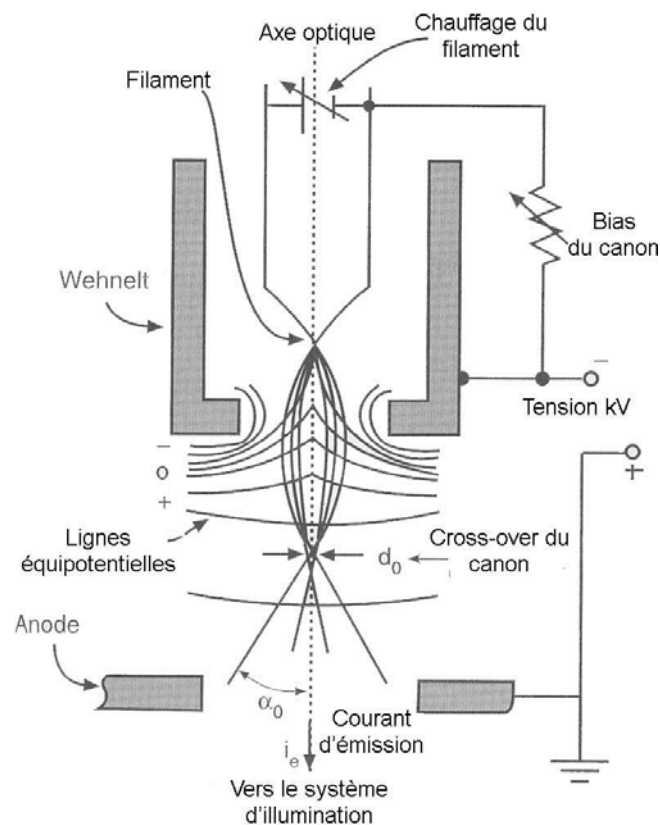


Figure 3.12 : Schéma d'un canon thermoélectronique.

Dans le cas d'un canon à émission de champ (FEG ou Field Emission Gun), les électrons sont extraits du filament par la force d'extraction du champ électrique existant entre le filament et l'anode (c'est le principe de l'émission de champ : effet tunnel) (figure 3.13). Parce que ce type de canon requiert un design différent de ceux utilisés dans les canons thermoélectroniques, et un vide plus poussé, on ne les trouve que sur certains microscopes dédiés. Le FEG correspond à un petit cristal de tungstène en forme d'aiguille porté à une tension d'extraction importante (2 à 7 kV). Contrairement au canon thermoélectronique, les FEG ne produisent pas de petit cross-over juste après le filament, mais les trajectoires électroniques proviennent directement de la pointe, formant ainsi la source virtuelle du microscope (à la place du cross-over). Sous l'anode d'extraction du FEG se trouve une lentille électrostatique (ce qui permet de focaliser les électrons). Cette lentille est utilisée pour positionner le premier cross-over après le canon et avant le diaphragme condenseur. Si la lentille est forte, le cross-over se situera très au-dessus du diaphragme, alors que si la lentille est faible le cross over se situera près du diaphragme donnant ainsi un fort courant. Une forte lentille est utilisée dans le cas de la diffraction. Une faible lentille est utilisée en imagerie MET classique.

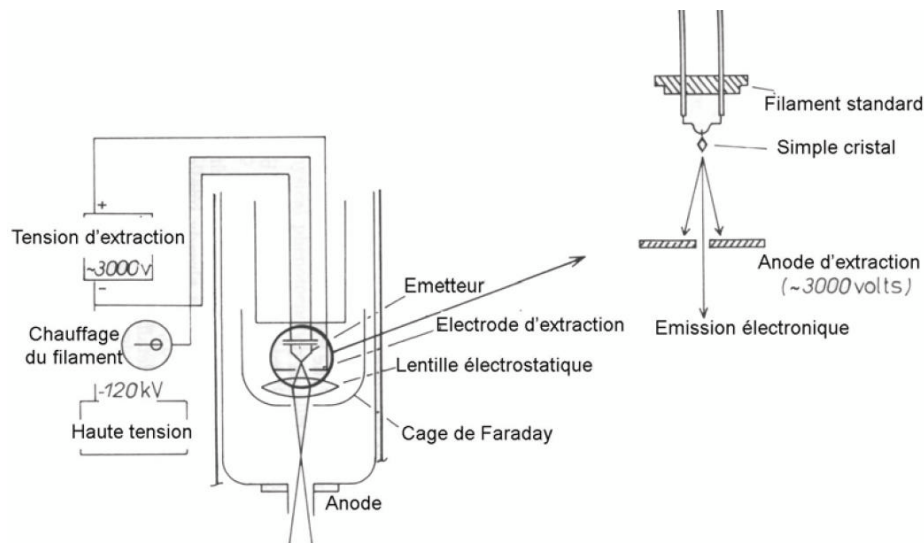


Figure 3.13 : Schéma d'un canon à émission de champ.

### Lentilles électroniques

Ce sont des lentilles magnétiques alimentées par un courant stabilisé (figure 3.14). La convergence  $\frac{1}{f}$  augmente de façon continue avec l'excitation de la lentille. Dans un champ magnétique, les électrons suivent une trajectoire hélicoïdale : l'image subit donc une rotation par rapport à l'objet.

Un microscope électronique comprend 3 systèmes de lentilles :

- Système condenseur (2 à 4 lentilles) qui éclaire l'objet.
- Système objectif permettant la mise au point de l'objet. C'est la lentille la plus importante car ses qualités déterminent la résolution de l'image.
- Système de projection (4 lentilles) permettant le transfert de l'image donnée par l'objectif sur l'écran et grandissement.

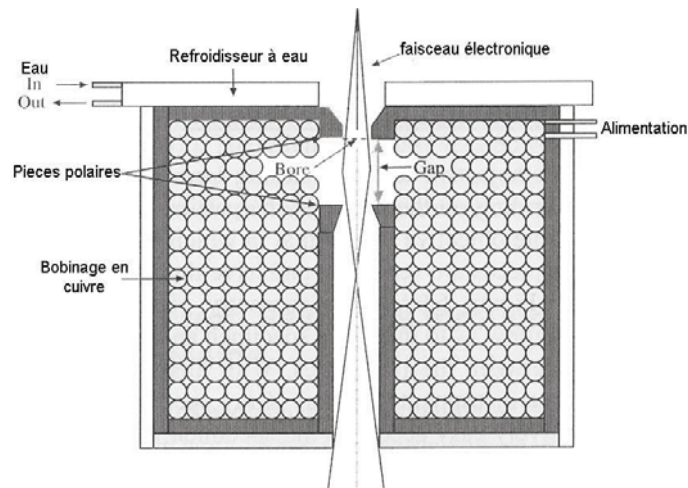


Figure 3.14 : Schéma d'une lentille électromagnétique.

#### 1. Condenseur

Les lentilles du système condenseur doivent remplir les fonctions suivantes :

- Focaliser le faisceau d'électrons sur l'objet de telle façon que l'intensité de l'image soit suffisante.
- Limiter la zone irradiée de façon à réduire les dégâts d'irradiation de la zone observée.
- Produire des ouvertures de faisceau adaptées aux études.



La première lentille condenseur (C1) reproduit le cross-over et détermine la taille de la source d'électrons sur l'échantillon : c'est le spot size. La deuxième lentille condenseur détermine la « force » de convergence du faisceau sur l'échantillon. Elle fait ainsi varier l'intensité du faisceau que l'on observe sur l'écran (figure 3.15).

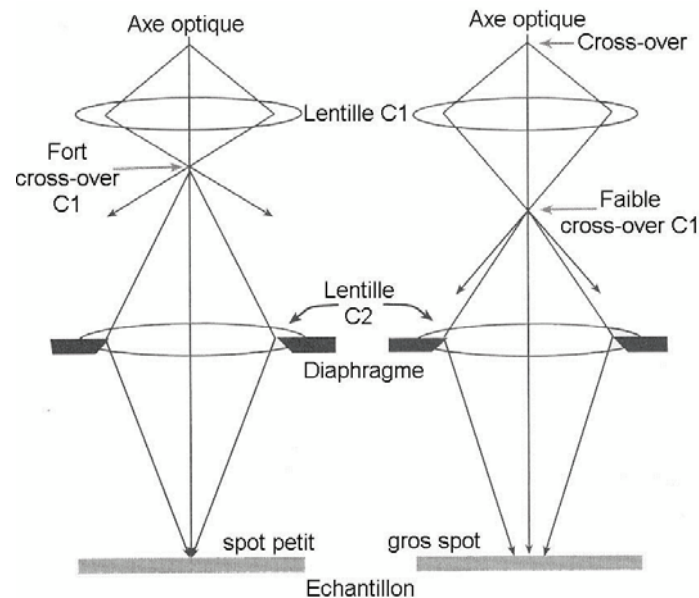
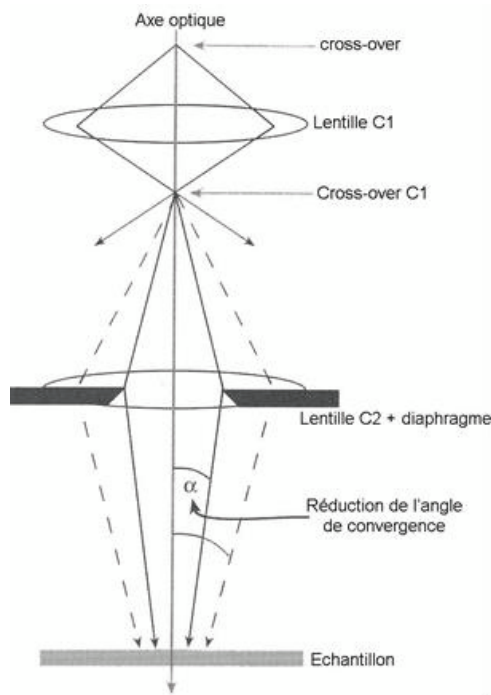


Figure 3.15 : Influence du premier condenseur sur le cross-over et sur la taille du spot.

A l'intérieur du deuxième condenseur (C2) se trouve un diaphragme qui est utilisé pour définir la « brillance » sur l'écran mais surtout la cohérence du faisceau (notion très importante lorsqu'on fait de la haute résolution) (figure 3.16).

La brillance  $B$  de la source, correspondant à l'intensité émise par unité de surface dans l'unité d'angle solide, est d'autant plus élevée que la température est élevée et que le travail d'extraction ( $e\phi$ ) est faible.



**Figure 3.16 : Influence du deuxième condenseur et de son diaphragme sur la convergence et la cohérence du faisceau d'électrons.**

Les conditions d'illumination influencent la qualité des images et des diagrammes de diffraction. Si l'intensité du faisceau est trop importante :

- La contamination de l'objet augmente.
- La température locale de l'objet augmente, ce qui peut induire une dérive de l'échantillon.
- Des phénomènes de charge peuvent se produire.
- La cohérence du faisceau est diminuée.

Tous ces effets ont une influence négative sur la résolution de l'image.

## 2. Objectif

Il existe plusieurs types de lentille objectif. La plus simple correspond à une lentille conventionnelle. Ses limitations ont emmené les chercheurs à développer une lentille objectif symétrique possédant une lentille objectif condenseur et une lentille objectif image. Dans cette lentille, l'échantillon est placé entre les pièces polaires (position eucentrique).

Le diaphragme objectif se trouve juste au-dessus de la pièce polaire la plus basse et permet ainsi d'éliminer le vide inutile que l'on avait dans la lentille conventionnelle. Les avantages de cette lentille viennent de la réduction de ce vide qui permet à l'échantillon de « tilter » (réaliser une rotation de l'échantillon autour d'un axe) beaucoup plus, les changements de paramètre de la lentille sont considérablement réduits (le champ magnétique est maintenant symétrique), les angles de diffraction sont plus larges avec la possibilité d'avoir beaucoup plus de tailles de spot. Son principal inconvénient vient du fait qu'elle ne permet pas d'étendre beaucoup le faisceau.

Bien que la 1<sup>ère</sup> image intermédiaire ait un grandissement  $M$  de 20 à 50, ce sont les performances de cette lentille qui déterminent la qualité des images. En effet les aberrations des lentilles dépendent fortement de l'angle d'ouverture du faisceau qui, à la sortie de l'objectif, est divisé par  $M$ .

### 3. Aberrations des lentilles

Les 3 défauts les plus importants qui limitent la résolution du microscope, en relation avec la qualité de l'objectif sont

- L'aberration sphérique.
- L'astigmatisme.
- L'aberration chromatique.

L'*aberration sphérique* provient du fait que les électrons paraxiaux issus du point  $P$  vont se couper en  $P_c$  et les électrons marginaux en un autre point  $P_m$  plus rapproché de la lentille (figure 3.17). L'image stigmatique théorique d'un point est remplacée par un disque de rayon ( $r'_s$ ). Dans le plan objet, il lui correspond un disque de rayon  $r_s = \frac{r'_s}{M} = \alpha^3 Cs$

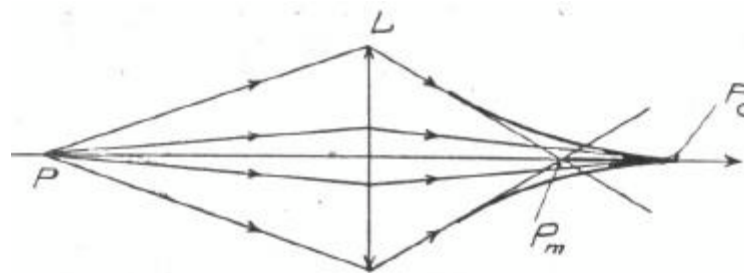


Figure 3.17 : Schéma optique de l'aberration sphérique.

$Cs$  est le coefficient d'aberration sphérique qui vaut typiquement 1-2 mm pour les lentilles objectif. La résolution de l'appareil se dégrade donc rapidement quand on augmente l'angle d'ouverture  $\alpha$ .

*L'astigmatisme* est dû au fait que les lentilles n'ont pas une symétrie de révolution parfaite. Les différents rayons sont focalisés en des points différents. Ce défaut se corrige en superposant un champ magnétique variable. L'astigmatisme condenseur réduit la cohérence du faisceau et se manifeste par un spot d'illumination elliptique. L'astigmatisme objectif se corrige en utilisant les franges de Fresnel produites par diffraction sur les bords de l'échantillon.

*L'aberration chromatique* est liée à la dispersion d'énergie, la distance focale étant proportionnelle à l'énergie des électrons incidents. On suppose implicitement que le faisceau incident est composé d'électrons monocinétiques. Si les électrons ont des vitesses différentes, leurs trajectoires sont distinctes : pendant la traversée d'une lentille électromagnétique, les électrons les moins rapides sont les plus déviés. Il en résulte une succession de foyers (foyers des électrons lents et des électrons rapides).

#### **4. Pouvoir de résolution**

Il dépend non seulement des performances des lentilles, mais également de la nature ondulatoire du rayonnement. L'aberration sphérique, qui est primordiale dans ce cas est minimisée en réduisant les angles d'ouverture (par exemple au moyen d'un diaphragme). Toutefois les phénomènes de diffraction au diaphragme d'ouverture deviennent alors prépondérants. En effet, la nature ondulatoire du rayonnement fait que l'image d'un point formée par un objectif d'ouverture limitée n'est pas un point, mais la figure de diffraction produite par le diaphragme circulaire d'ouverture de l'objectif. Dans le plan objet, la limite de résolution pour deux points rapprochés s'exprime alors par :  $d = \frac{0,61\lambda}{\alpha}$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et  $\alpha$  l'ouverture angulaire effective de la lentille objectif.

#### **5. Formation de l'image et diagramme de diffraction**

Les électrons issus du condenseur pénètrent dans l'échantillon et interagissent avec les atomes du cristal. Chaque atome constitue alors une source de rayonnement diffusé. Si la loi de Bragg est satisfaite, les rayons sont susceptibles d'interférer et donner lieu alors au phénomène de diffraction.

Chaque point de la surface de sortie de l'échantillon est donc le siège de l'émission d'un faisceau transmis et d'un certain nombre de faisceaux diffractés par les plans réticulaires pour lesquels la loi de Bragg est satisfaite. Ces faisceaux sont ensuite focalisés par l'objectif pour former une figure de points. Chaque point est représentatif d'une famille de plans réticulaires. On obtient ainsi un diagramme de diffraction que l'on peut observer sur l'écran si on excite les lentilles du système de projection de façon à conjuguer le plan focal et l'écran.

Dans le plan image de l'objectif se forme la première image intermédiaire. C'est une image agrandie de cette image intermédiaire que l'on observe sur l'écran d'observation.

Le microscope électronique permet donc de travailler simultanément en mode diffraction et en mode image. Plusieurs modes image peuvent être utilisés :

- En insérant un diaphragme dans le plan focal de l'objectif, on forme l'image soit avec le faisceau transmis (image en champ clair) soit avec un faisceau diffracté (image en champ sombre). Le contraste de l'image est alors appelé contraste de diffraction. Il est produit par les variations de l'intensité du faisceau transmis ou diffracté, dues aux défauts, variations d'épaisseur...
- En mode haute résolution, on admet dans le diaphragme objectif le faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'image résulte alors des interférences entre ces faisceaux et permet de visualiser la structure cristalline.

Les études structurales à l'échelle atomique ont été menées par microscopie électronique en transition en haute résolution (MEHR ou HREM). Le microscope utilisé est le Tecnai de FEI F20 équipé d'un canon à émission de champ et d'un correcteur (Cs CEOS) de la lentille objectif. La résolution de cet instrument est de 0,12 nm. Les images HREM ont été enregistrées avec la caméra CCD Gatan et ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel Digital Micrograph de Gatan.

### Figures de moiré

On observe un contraste de phase lorsque plus d'un faisceau participe à la formation d'une image. On parle alors de franges. Cependant, on peut distinguer le contraste de phase et le contraste de diffraction. Ces deux types de contrastes résultent d'interférences entre ondes, bien que pour le contraste de diffraction, on utilisera 2 faisceaux.

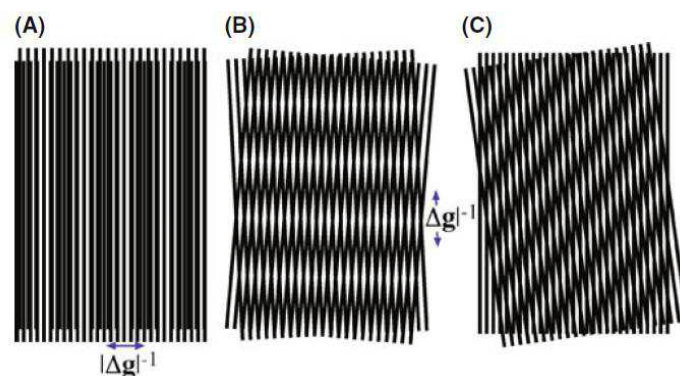
Le contraste de phase apparaît notamment en HREM et est responsable de la formation de motifs de moirés.

Le mécanisme de contraste peut être difficile à interpréter à cause de la sensibilité à différents facteurs : l'image varie avec les petits changements dans l'épaisseur, l'orientation, le facteur de diffusion de l'échantillon, et les variations de la mise au point ou l'astigmatisme de la lentille objectif. Cette sensibilité est la raison pour laquelle, le contraste de phase peut être exploité pour imager la structure atomique de fins échantillons. Ceci, requiert donc un microscope électronique à transmission avec suffisamment de résolution afin de détecter les variations de contraste à l'échelle atomique.

La plus grande distinction entre le contraste de phase et les autres formes d'imagerie en MET est le nombre de faisceaux collecté par l'ouverture de l'objectif ou un détecteur d'électrons. Une image Bright Field ou Dark Field demande de sélectionner un seul faisceau. Une image en contraste de phase requiert la sélection de plus d'un faisceau et plus on collecte de faisceau, meilleure est la résolution de l'image.

Les motifs de moiré peuvent être formés par interférences de deux réseaux ayant presque la même périodicité. Il existe deux types d'interférences : les moirés de translation (comparable au misfit) et les moirés de rotation (figure 3.18).

Pour comprendre les moirés, on peut utiliser 3 feuilles transparentes avec des lignes parallèles (2 avec le même espacement et l'autre légèrement différente).



**Figure 3.18 : Schémas des différents types de moirés. (A) moirés de translation, (B) moirés de rotation, (C) combinaison.**

*A : on utilise 2 feuilles formées de lignes avec un espacement différent et on les aligne. On obtient des franges de moirés parallèles à ces lignes. On parle de moirés de translation.*

*B : on utilise 2 feuilles identiques que l'on tourne l'une par rapport à l'autre d'un certain angle. On obtient ainsi des franges de moirés perpendiculaires à la direction initiale des lignes. On parle de moirés de rotation.*

*C : on utilise les 2 feuilles formées de lignes avec un espacement différent et on les tourne d'un certain angle. On obtient une combinaison entre des moirés de translation et des moirés de rotation.*

### Moirés de translation

Sachant que les plans sont parallèles, les vecteurs  $\mathbf{g}$  le seront aussi. On considère  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$  et on produit un nouveau espacement défini par  $\mathbf{g}_{tm} = \mathbf{g}_2 - \mathbf{g}_1$

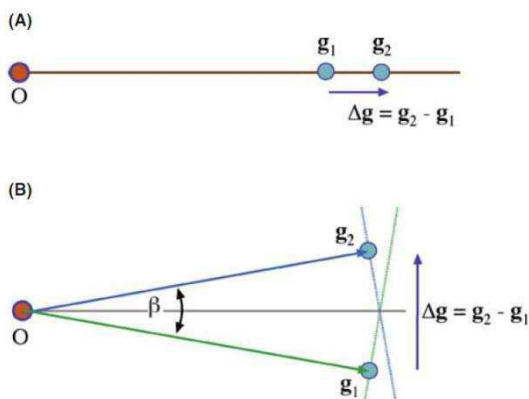
Le vecteur  $\mathbf{g}_{tm}$  des moirés de translation correspond à un espacement  $d_{tm}$

$$D_{tm} = \frac{1}{g_{tm}} = \frac{1}{g_2 - g_1} = \frac{d_2 d_1}{d_1 - d_2}$$

### Moirés de rotation

Maintenant les 2 vecteurs  $\mathbf{g}$  ont la même longueur mais sont tournés d'un angle  $\beta$ . La longueur du vecteur  $\mathbf{g}_{rm}$  est de  $2g \sin \beta/2$ . L'espacement des franges est donc :

$$D_{rm} = \frac{1}{g_{rm}} = \frac{1}{2g \sin \beta/2} = \frac{d}{2 \sin \beta/2}$$



*A : relation entre les vecteurs  $\mathbf{g}$  pour des moirés de translation*

*B : relation pour des moirés de rotation*

En MET, les moirés correspondent à une interférence entre paire de faisceaux,  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$ . Si  $\mathbf{g}_1$  est généré dans le cristal du dessus et  $\mathbf{g}_2$  dans celui du dessous, alors chaque réflexion  $\mathbf{g}_1$  dans le cristal 1 agit comme un faisceau incident pour le cristal du dessous et produit une tâche du cristal 2 autour de chaque réflexion de  $\mathbf{g}_1$ . On parle de double diffraction.

La superposition de cristaux A et B de paramètres différents et/ou d'orientations légèrement différentes dans la direction d'observation peut donner lieu à des franges d'interférence appelées franges de moiré. Ces franges apparaissant aussi bien en microscopie conventionnelle qu'en haute résolution, sont obtenues en sélectionnant deux faisceaux dans le plan focal image, l'un diffracté par le cristal A, l'autre par le cristal B. La réflexion attribuée au cristal B n'est pas forcément une réflexion directe car elle peut être issue d'une double diffraction (un faisceau diffracté du cristal A agissant comme faisceau incident pour B). Chaque faisceau diffracté du cristal A génère alors un second diagramme de diffraction du cristal B centré sur la réflexion associée.



### III.2.2 Les différentes techniques de microscopie

- *Spectroscopie de perte d'énergie des électrons EELS*

Elle consiste à analyser le spectre donné par un faisceau d'électrons monocinétique ayant interagi avec les électrons de l'échantillon. Lors de l'interaction avec le matériau, les électrons perdent une partie de leur énergie par différents mécanismes, comme l'excitation des plasmons, les transitions interbandes, l'émission des électrons secondaires, l'effet de Bremsstrahlung et l'excitation des électrons de cœur. C'est ensuite cette perte d'énergie qui est mesurée. Après interaction avec l'échantillon, les électrons transmis peuvent être dispersés en fonction de leur énergie à l'aide d'un prisme magnétique. Dans le spectre EELS du fer par exemple, on distingue 3 zones (figure 3.19). La première contient un pic intense à 0 eV appelée le zero loss, correspondant aux électrons ayant interagi de façon élastique avec l'échantillon (sans perte d'énergie). La deuxième zone correspond aux électrons ayant perdu entre 0 et 50 eV d'énergie (zone de pertes proches). La dernière zone correspond aux électrons qui ont perdu plus de 50 eV d'énergie (zone de pertes lointaines) par excitation des électrons de cœur (électrons des niveaux K, L et M de l'atome).

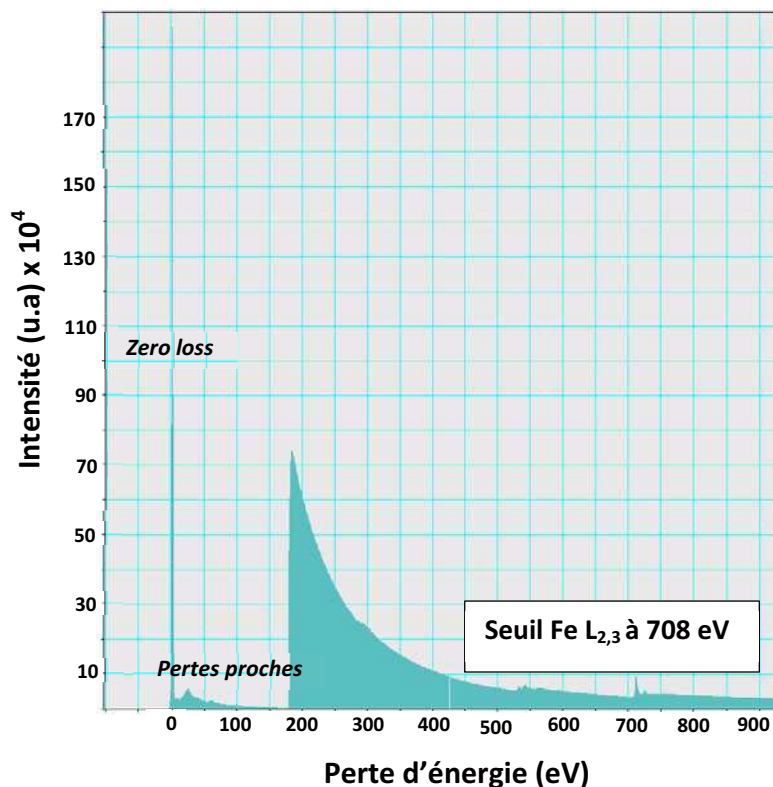


Figure 3.19 : Spectre EELS des éléments Rh et Fe provenant de la base de données du logiciel DigitalMicrograph.

- *Imagerie filtrée en énergie EFTEM*

Il est possible de sélectionner, à l'aide d'une fente insérée dans le plan de dispersion en énergie, les électrons ayant perdu une certaine énergie. Ces électrons seront ensuite utilisés pour former une image « filtrée en énergie ».

Cependant, dans ce mode d'imagerie, le signal mesuré au seuil d'un élément contient aussi le signal du fond continu du spectre appelé background. La technique dite des « trois fenêtres » est utilisée pour soustraire le signal du fond (figure 3.20). Elle consiste à réaliser deux images à des énergies faiblement inférieures à l'énergie de seuil de l'élément concerné (image pre-edge) et une image à une énergie faiblement supérieure à l'énergie de ce seuil (image post-edge). Les deux premières images sont donc utilisées pour déterminer le signal du fond. Par soustraction on obtient l'intensité dans l'image qui correspond uniquement à l'élément concerné. Ce traitement sera réalisé avec le logiciel DigitalMicrograph.

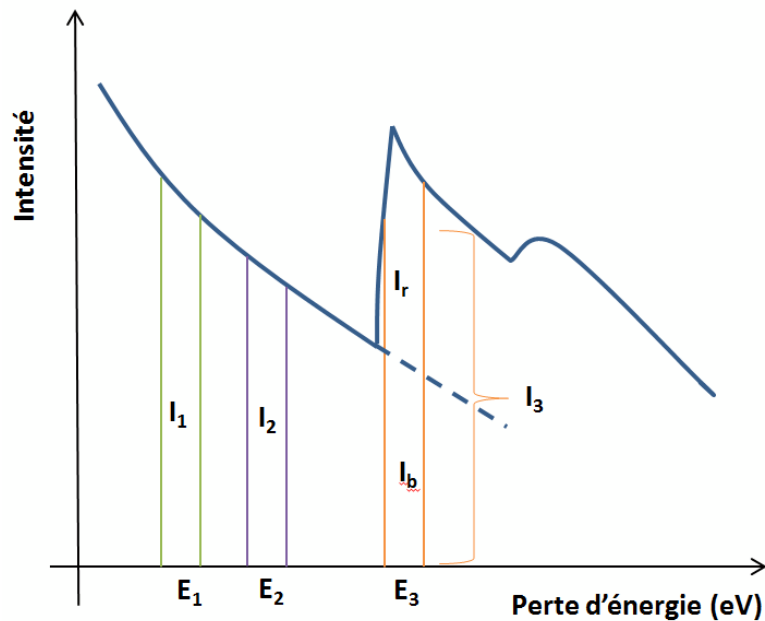


Figure 3.20 : Illustration de la technique des 3 fenêtres à l'aide du spectre de perte d'énergie d'un élément.  $I_1$  et  $I_2$  sont les intensités associées aux énergies pre-edge  $E_1$  et  $E_2$ . A l'aide de ces deux intensités nous obtenons l'intensité de background  $I_b$ . En soustrayant de l'intensité  $I_3$  associée à l'énergie post-edge  $E_3$ , l'intensité de background, nous pouvons obtenir l'intensité de résultat  $I_r$  associée à l'élément concerné.

- *Microscopie électronique en transmission à balayage en chambre sombre aux grands angles (STEM-HAADF)*

Dans ce mode, l'échantillon est balayé à l'aide d'une sonde électronique très fine ( $<10$  nm). Un détecteur annulaire placé dans le plan focal de la lentille objectif permet de recueillir les électrons diffusés de manière élastique mais incohérente aux grands angles (très supérieurs aux angles de Bragg) (figure 3.21). Ces électrons sont issus de l'interaction avec le noyau des atomes sondés. L'intensité recueillie est proportionnelle à  $\rho \cdot t \cdot Z^{3/2}$ , où  $\rho$  est la densité du matériau,  $t$  l'épaisseur de l'échantillon et  $Z$  le numéro atomique de l'élément constituant l'échantillon. Ce mode de microscopie permet donc d'obtenir des images à contraste chimique important puisque l'intensité dépend de  $Z$ . Ainsi, les images STEM-HAADF peuvent permettre de déterminer qualitativement la composition chimique si l'échantillon est constitué d'éléments d'une grande différence de numéro atomique.

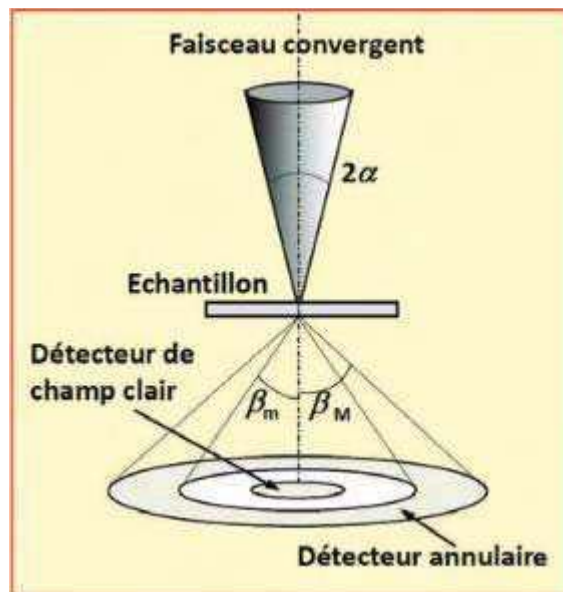


Figure 3.21 : Schéma du principe d'imagerie en mode STEM-HAADF [5].

### III.3 MAGNETISME DES COUCHES MINCES

Depuis plusieurs siècles, les propriétés des matériaux magnétiques font l'objet d'études. Tout d'abord étudiés dans leur état massif, ces matériaux se sont progressivement vus décliner sous diverses géométries. L'arrivée de nouveaux procédés de fabrication a permis l'apparition des couches minces. Les nouvelles propriétés ainsi révélées font toujours l'objet d'études approfondies et ont apporté de nombreuses applications. Ces découvertes, comme par exemple la magnéto-résistance géante, sont à l'origine de l'essor des technologies de stockage de données liées au magnétisme et à de nouveaux domaines telle que l'électronique de spin (ou spintronique). L'enjeu principal de ces recherches repose sur la miniaturisation et la rapidité de ces dispositifs. L'objectif ici est de rappeler les différentes énergies, le comportement dynamique des matériaux magnétiques.

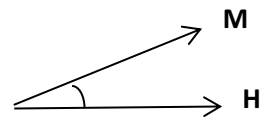
#### Contributions à l'énergie libre d'une couche mince magnétique

- **Energie d'interaction Zeeman**

Cette énergie est également appelée énergie potentielle magnétique. Pour un corps ferro- ou ferrimagnétique placé dans un champ  $\mathbf{H}$ , elle tend à aligner l'aimantation  $\mathbf{M}$  dans la direction du champ appliqué. Elle s'écrit :

$$E_z = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H} = -MH \cos\theta$$

où  $\theta$  représente l'angle entre l'aimantation  $\mathbf{M}$  et le champ externe  $\mathbf{H}$ .



- **Energie de champ démagnétisant**

On la trouve aussi sous le nom d'énergie magnétostatique propre. Lorsqu'un corps ferro- ou ferrimagnétique est placé dans un champ magnétique  $\mathbf{H}$ , un champ démagnétisant  $\mathbf{H}_D$  est induit à l'intérieur du matériau pour s'opposer à la formation de pôles ou charges magnétiques apparaissant en surface et favoriser la création de domaines de fermeture. Le champ  $\mathbf{H}'$  qui agit réellement dans la matière s'écrit alors :

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} + \mathbf{H}_D$$

Ce champ démagnétisant prend une direction opposée à  $\mathbf{M}$  et s'exprime d'une manière générale par :

$$\mathbf{H}_D = -N_D \mathbf{M}$$

Le facteur démagnétisant  $N_D$  est un tenseur (3x3) qui dépend de la forme de l'objet étudié. L'énergie magnétocristalline propre  $E_D$  rend compte alors de l'interaction de l'aimantation du matériau avec le champ  $H_D$  créé par cette même aimantation :

$$E_D = -\frac{1}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_D$$

Dans le cas particulier de couches minces où l'épaisseur est négligeable devant la longueur et la largeur, ce champ ne peut avoir qu'une composante normale au plan des couches.  $H_D$  s'écrit alors :

$$H_D = -4\pi M_s \cos\phi \cdot n$$

où  $M_s$  est l'aimantation à saturation,  $\phi$  l'angle entre l'aimantation  $\mathbf{M}$  et la normale  $\mathbf{n}$  au plan de la couche, ce qui implique :

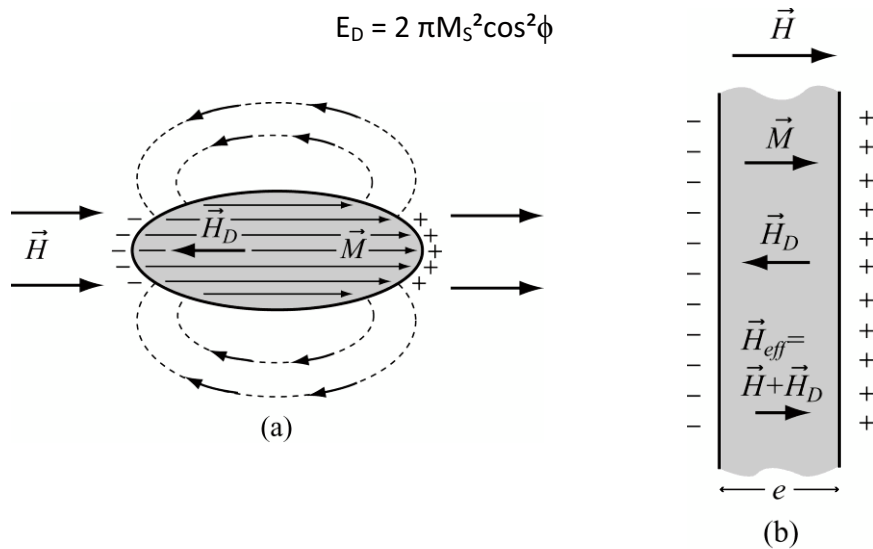


Figure 3.22 : Aimantation et champ démagnétisant d'un ellipsoïde uniformément aimanté (a) et d'une couche mince aimantée dans la direction normale du plan (b).

On remarque ainsi que dans le cas des couches minces, si l'aimantation reste dans le plan,  $H_D$  et  $E_D$  sont nuls.

Une conséquence remarquable de l'énergie magnétostatique est la création d'une anisotropie de forme : sous la seule action du champ démagnétisant et afin de minimiser cette énergie magnétostatique, l'aimantation s'orientera préférentiellement suivant la ou les plus grandes dimensions de l'échantillon. Dans les couches minces, l'aimantation tendra à se couler dans le plan. Le cas où l'aimantation reste malgré tout perpendiculaire au plan provient d'une anisotropie de surface permettant une rupture de symétrie.

- **Energie magnétocristalline**

L'aimantation d'un matériau ferro- ou ferrimagnétique passe plus rapidement d'un état saturé à l'autre selon certaines directions cristallographiques appelées axes ou directions de facile aimantation dont l'existence est due à l'anisotropie magnétocristalline. Les autres directions cristallographiques, où le retournement de l'aimantation se fait beaucoup plus lentement, sont ainsi des axes de difficile aimantation. En pratique, cet effet se caractérise par l'amplitude d'un champ d'anisotropie, égale à la différence des champs nécessaires pour aimanter le cristal à saturation suivant la direction difficile et suivant la direction facile. Le rapport  $M_R/M_S$  permet également de définir les axes de facile et difficile aimantation. L'origine de cette anisotropie s'explique par le couplage spin-orbite : la symétrie de l'environnement local des atomes magnétiques impose une ou des directions privilégiées pour le moment magnétique. Elle se résume à l'influence de la structure cristallographique sur le magnétisme des couches.

L'énergie magnétocristalline  $E_{mc}$  s'exprime phénoménologiquement par un développement en série des fonctions trigonométriques des angles entre le vecteur d'aimantation et les axes du cristal.

- **Energie magnétoélastique**

L'énergie magnétoélastique provient de la magnétostriction. La magnétostriction est la propriété que présente quelques matériaux ferro- ou ferrimagnétiques à se déformer sous l'action d'un champ magnétique externe. La magnétostriction linéaire  $\lambda$  dont l'expression s'écrit  $\lambda = \frac{\Delta l}{l}$  est définie comme la variation relative de la longueur  $l$ , lorsque le matériau est aimanté à saturation à partir d'un état désaimanté. Le matériau peut s'allonger (magnétostriction  $>0$ , cas du Fe) ou se contracter (magnétostriction  $<0$ , cas du Ni).

Il existe l'effet inverse : de même qu'un champ magnétique peut déformer le cristal, une contrainte mécanique (de tension ou de compression) comme une croissance pseudomorphe peut faire évoluer l'état d'aimantation d'un matériau en modifiant la direction de l'aimantation  $\mathbf{M}$ . Si le désaccord de maille est homogène tout le long de l'axe de croissance, la déformation ajoutera un terme d'anisotropie de volume. Dans le cas d'un fort désaccord paramétrique imposant une relaxation du matériau vers sa structure du massif, la contribution sera une anisotropie de surface, négligeable pour de fortes épaisseurs.

- **Champ d'anisotropie  $H_A$**

Pour de nombreux matériaux (ferrites, films minces, aimants permanents...), il peut être utile de caractériser l'anisotropie magnétique - cristalline ou bien « induite » par une autre forme d'anisotropie (de forme, magnétoélastique...) – en terme d'un champ d'anisotropie  $H_A$  supplémentaire. Généralement, l'anisotropie est uniaxiale et s'exprime par :

$$H_A = \frac{2K}{M_S}$$

où  $K$  est la constante d'anisotropie associée et  $M_S$  l'aimantation à saturation de la couche.

A partir d'un cycle d'hystérésis réalisé selon un axe de difficile aimantation, il est possible de mesurer approximativement le champ d'anisotropie  $H_A$  (figure 3.23). Il est égal au champ nécessaire pour saturer l'aimantation suivant la direction difficile (c'est-à-dire le champ nécessaire pour vaincre l'anisotropie). Nous voyons, par les mesures de  $H_A$  et  $M_S$  sur le cycle, que la constante d'anisotropie correspondante peut se calculer facilement.

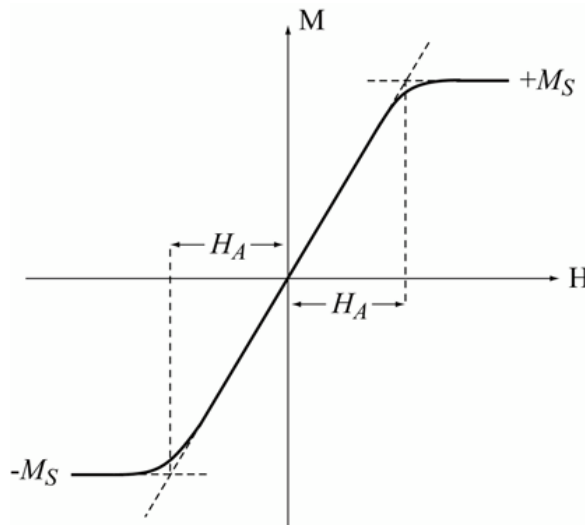


Figure 3.23 : Calcul du champ d'anisotropie  $H_A$  à partir d'un cycle réalisé selon une direction difficile.

### Energie d'échange et température de Curie

Parmi les métaux de transition 3d, le fer, le cobalt et le nickel présentent la propriété remarquable de posséder une aimantation spontanée en l'absence de champ.

Nous savons aujourd'hui que l'énergie d'échange a une origine microscopique et trouve son explication dans la mécanique quantique. Cette énergie est responsable de l'ordre magnétique présent dans les matériaux et explique l'aimantation spontanée des matériaux ferromagnétiques. Les premiers travaux apportant une explication satisfaisante de ce comportement furent menés par Weiss en 1907. Il part de l'hypothèse selon laquelle il existe au sein de la matière une interaction provoquant un alignement des différents moments magnétiques qu'il représente par un champ moléculaire. Ce modèle lui permet de retrouver les propriétés essentielles des ferromagnétiques. C'est en 1938, qu'Heisenberg montre l'origine quantique de cette interaction qui s'explique par le principe d'exclusion de Pauli et est de nature coulombienne.

### **III.4 MAGNETOMETRIE PAR ECHANTILLON VIBRANT VSM**

Cette technique est une mesure de caractérisation statique. Elle est utilisée pour mesurer l'aimantation d'un matériau magnétique. Le principe consiste à faire vibrer un échantillon selon l'axe z au centre de deux bobines de détection (bobines *pickup*). La variation de la position de l'échantillon résulte en une tension induite dans les bobines de détection, proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon. Les tensions étant généralement faibles, une détection synchrone est utilisée pour récupérer uniquement le signal lié à l'échantillon magnétique.

Nos échantillons ont été étudiés par un modèle commercial PPMS (Physical Properties Measurement System) de la firme Quantum Design, équipé d'un module VSM (figure 3.24). Le PPMS est constitué d'une bobine supraconductrice capable de générer des champs magnétiques de 9 T. De plus, il est possible de refroidir la chambre dédiée à l'échantillon jusqu'à 2K. Cet instrument présente une sensibilité de l'ordre de  $10^{-9}$  A.m<sup>2</sup> ( $10^{-6}$  emu).





Figure 3.24 : image du PPMS.

- [1] J. R. Lu, E. M. Lee, et R. K. Thomas, « The Analysis and Interpretation of Neutron and X-ray Specular Reflection », *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 52, n° 1, p. 11-41, 1996.
- [2] P. I. Cohen, P. R. Pukite, J. M. V. Hove, et C. S. Lent, « Reflection high energy electron diffraction studies of epitaxial growth on semiconductor surfaces », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, n° 3, p. 1251-1258, mai 1986.
- [3] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, et R. G. Long, « A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces », *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 8, n° 5, p. 3692-3700, sept. 1990.
- [4] S. A. Chambers, « Epitaxial growth and properties of thin film oxides », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 39, n° 5-6, p. 105-180, août 2000.
- [5] C. Esnouf, « Séminaire 10 - Imagerie par diffusion incohérente : HAADF (STEM) - download.php », 2011. [En ligne]. Disponible sur: <http://docinsa.insa-lyon.fr/polycop/download.php?id=170621&id2=9>. [Consulté le: 22-sept-2015].



# CHAPITRE IV : Films minces FeRh épitaxiés sur MgO (001)

---



Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats structuraux et magnétiques obtenus sur les films minces FeRh épitaxiés sur substrat MgO, films élaborés dans le bâti de pulvérisation cathodique Plassys décrit au chapitre II. L'intérêt de ces films est, comme nous l'avons mentionné, l'apparition de la transition magnétique AFM-FM. Pour atteindre cet objectif, nous avons tout d'abord dû ajuster les conditions de croissance. C'est cette démarche que nous allons décrire en premier lieu. Dans un second temps, nous nous focaliserons sur les caractéristiques structurales des films minces. Enfin, nous présenterons les résultats magnétiques. Précisons que la plupart des mesures magnétiques ont été réalisées sur le VSM du LPCNO par Reasmey Tan et qu'il n'est pas équipé pour monter au-delà de 400K. Certaines mesures ont été réalisées à l'ONERA par Jean François Bobo et Nicolas Bizièrre en fonction de la disponibilité du VSM.

Afin de faciliter la lecture des résultats, nous avons reporté en annexe les différentes valeurs numériques utilisées pour calculer les paramètres physiques pertinents pour notre étude.

### **A. Des conditions de dépôt à la transition AFM-FM**

#### **IV.A.1 Les dépôts : optimisation des conditions de croissance**

Nous avons fait le choix de procéder à un co-dépôt des deux éléments, fer et rhodium, à partir de deux cibles élémentaires, afin de conserver une grande souplesse pour ajuster la composition.

##### ***IV.A.1.1 Ajustement de la composition***

Les vitesses de dépôt des deux cibles ont tout d'abord été étalonnées séparément. Pour chaque élément, deux dépôts d'une durée identique (15min) sur un substrat de verre ont été réalisés à température ambiante pour deux valeurs de courant différentes : 20 et 30 mA.

Les épaisseurs déposées ont été déterminées à partir de la réflectivité des rayons X aux petits angles. La réflectivité a été effectuée sur un diffractomètre Panalytical Empyrean équipé d'une source Co  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 0,1789$  nm, soit  $E = 6930,8$  eV) et d'un monochromateur germanium Ge(220).

La figure 4.1 montre un exemple de spectre de réflectivité obtenu sur une couche de Rh déposée sur un substrat de verre à 20 mA pendant 15min. La courbe bleue représente l'ajustement.

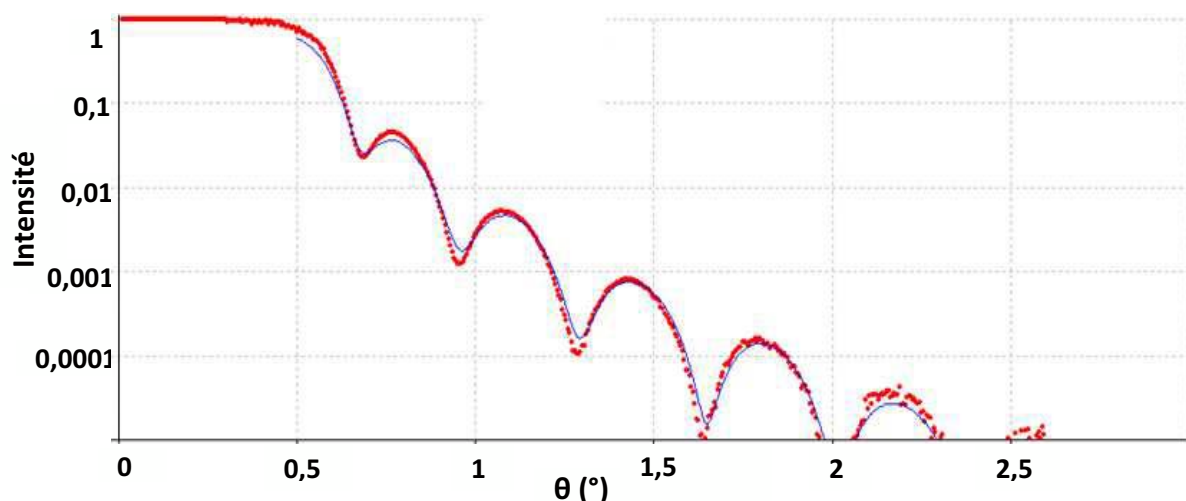


Figure 4.1 : Courbe de réflectivité du Rh déposé sur un substrat de verre à 20 mA pendant 15min. La courbe bleue représente l'ajustement de la courbe rouge. Le meilleur ajustement est obtenu pour une épaisseur de 13 nm.

Afin de déterminer l'épaisseur déposée, nous avons ajusté les courbes de réflectivité au moyen du logiciel SimulReflec (développé au Laboratoire Léon Brillouin par Frédéric Ott). La réflectivité dépend de plusieurs paramètres : des paramètres « matériaux », des paramètres « appareil » et enfin des paramètres d'interaction « matériau-appareil ». Les paramètres typiquement matériaux sont la nature de l'élément et en particulier sa densité atomique, mais également l'épaisseur déposée, l'empilement de différentes couches (le cas échéant), la rugosité de chaque couche... ; Le principal paramètre appareil est l'énergie de la source RX utilisée (ici 6930 eV). Enfin la diffusion atomique de l'élément considéré varie essentiellement en fonction de la longueur d'onde du rayonnement, l'angle d'incidence étant rasant. Ces facteurs de diffusion sont tabulés sous la forme d'un terme réel ( $f_1=f_0 + \Delta f'$ ) et d'un terme imaginaire ( $f_2=\Delta f''$ ). Les valeurs numériques utilisées pour les facteurs de diffusion sont reportées en annexe.

Les épaisseurs déduites des ajustements pour les dépôts de 15min à différents courants sont données dans le tableau 4.1. Les vitesses de dépôt en nm/min de chaque cible pour un courant donné sont aussi calculées.

	Epaisseur (nm)	Vitesse de dépôt (nm/min)
Rh à 20mA	13,3	0,88
Fe à 20mA	6,9	0,46
Rh à 30mA	19,6	1,31
Fe à 30mA	10,4	0,69

Tableau 4.1 : Epaisseurs déduites des ajustements pour des dépôts de 15min à deux courants 20 et 30 mA.

Clairement, les deux éléments ne se déposent pas à la même vitesse. La cible de fer étant magnétique, elle perturbe le processus de pulvérisation magnétron et l'efficacité de la pulvérisation diminue. Si l'on fixe la vitesse de dépôt du rhodium à 20 mA et en supposant que le flux d'atomes varie linéairement avec le courant appliqué, il serait nécessaire d'appliquer un courant de l'ordre de 38 mA sur la cible de fer pour obtenir une épaisseur identique à celle du rhodium pour un temps donné de co-dépôt. Notons cependant que les phases cristallines du fer (*cc*) et du rhodium (*cfc*) ont des densités atomiques différentes et ne contiennent donc pas le même nombre d'atomes dans une même épaisseur. Or nous cherchons à approcher la composition équiatomique dans les couches de fer-rhodium. Il sera nécessaire d'appliquer différents courants sur la cible de fer pour ajuster la composition.

Enfin, notons qu'à chaque changement de cibles, il faut procéder à un nouvel étalonnage, l'efficacité de la pulvérisation se modifiant avec l'usure de la cible.

#### IV.A.1.2 Choix de la température de dépôt

Des couches de FeRh de 5 nm d'épaisseur ont été déposées sur MgO (001) à différentes températures afin d'observer les phases obtenues et les modes de croissance suivant la température de dépôt. Les courants de dépôt ont été fixés à 20 mA sur la cible de Rh et 38 mA sur la cible de Fe. La figure 4.2 présente des images haute résolution (HREM) de sections transverses des films de FeRh élaborés respectivement à 200 et 700°C. Les deux films sont cristallins mais n'appartiennent pas à la même phase.

- Le film déposé à 200°C est dans une phase *cfc*, métastable, la phase  $\gamma$ . Comme observé sur la transformée de Fourier dans l'encart, la relation d'épitaxie avec le substrat est :

$$\gamma_{\text{FeRh}}(001)[010]//\text{MgO}(001)[010]$$



Le paramètre de maille déterminé à partir de la TF est  $a_y = 0,374 \pm 0,005$  nm.

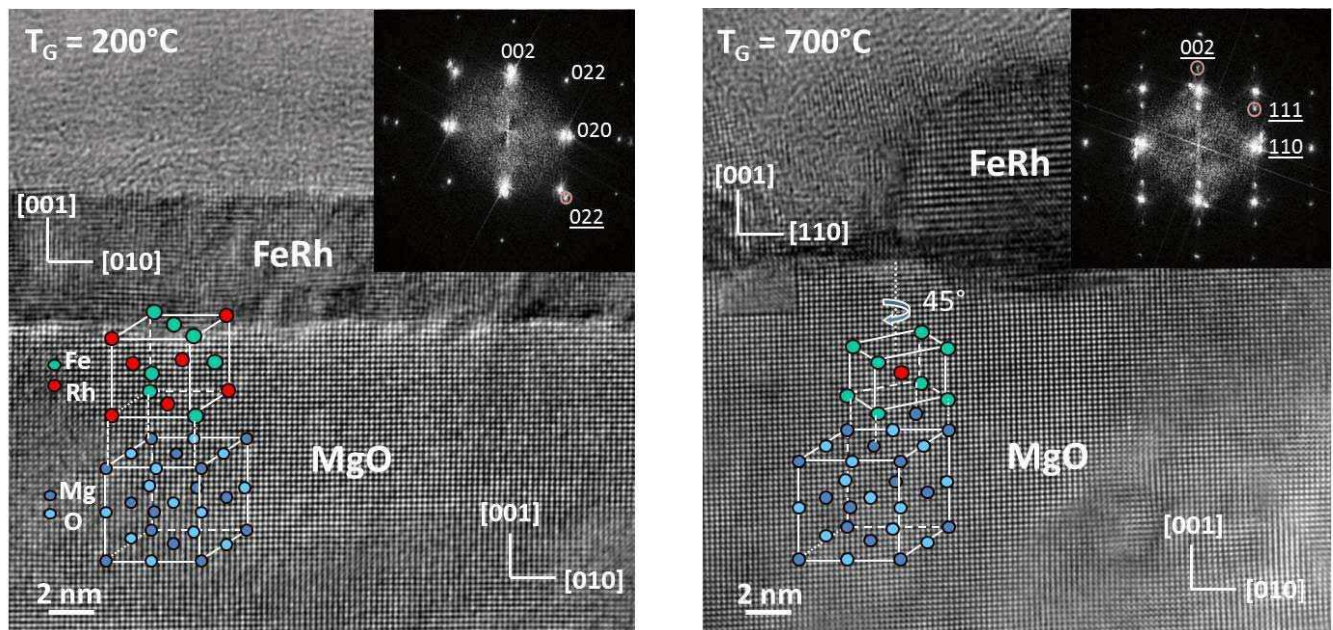


Figure 4.2 : Image haute résolution d'une vue transverse d'un film de FeRh de 5 nm épitaxié sur MgO (001) à 200°C (gauche) et 700°C (droite). Ces températures correspondent aux températures du substrat lors du dépôt. La transformée de Fourier (TF) dans l'encart montre la nature des phases structurales du FeRh. Les schémas reproduisent les relations d'épitaxie déduites des images haute résolution et des TF correspondantes.

- Le film élaboré à 700°C montre d'autres caractéristiques. Il présente une croissance de type Volmer Weber (3D), comme cela a été mis en évidence dans l'étude du mouillage de l'alliage FeRh sur MgO par Ayoub *et al.* [1]. Les hautes températures favorisent la structure cc et l'ordre chimique B2. Ceci est confirmé par la présence des pics de surstructure ( $h+k+l = 2n+1$ ) dans la TF de l'image. Sur la TF, on mesure le paramètre de maille  $a=0,303 \pm 0,005$  nm. Les indices de réflexion sont en accord avec une croissance épitaxiale de FeRh(B2) sur MgO avec la relation d'orientation (cf. chapitre II §II.4.1) :

$$\alpha''_{\text{FeRh}}(001)[110]//\text{MgO}(001)[010]$$

L'apparition de la phase  $\gamma$  à des températures de croissance modérées ne dépend pas du substrat et a été observée sur des substrats de verre [2] ou de quartz [3].

Avec la valeur du paramètre de la phase  $\gamma$  mesurée précédemment, on trouve que le désaccord paramétrique  $f$  à l'interface avec MgO ( $a_{\text{MgO}} = 0,421 \text{ nm}$ ) est de -11%. Avec un tel désaccord paramétrique, on peut s'attendre à ce que la couche de FeRh- $\gamma$  relaxe plastiquement à l'aide de dislocations de désaccord paramétrique (ou dislocations de misfit).

L'image HREM à gauche dans la figure 4.2 a été filtrée de façon à ne conserver que les plans (020) perpendiculaires à l'interface. Ainsi, les dislocations, localisées à l'interface FeRh- $\gamma$ /MgO sont mises en évidence sur la figure 4.3. Elles apparaissent comme des points sombres régulièrement espacés. L'interface a été agrandie et les dislocations ont été matérialisées par le symbole  $\perp$ . Ce sont des dislocations coins avec un vecteur de burger :

$$\mathbf{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle \mathbf{a}$$

Cependant, sur la figure on a accès au vecteur de burger projeté avec

$$|\mathbf{b}|_{\text{proj}} = \frac{1}{2} \langle 100 \rangle \mathbf{a}$$

Ainsi, la distance entre dislocations est donnée par  $d = \frac{|\mathbf{b}|_{\text{proj}}}{f}$ .

Ces dislocations sont espacées en moyenne de 9 plans atomiques de FeRh, ce qui est en accord avec l'espacement théorique entre dislocations de misfit pour avoir une relaxation complète d'une couche de paramètre 0,374 nm sur MgO.

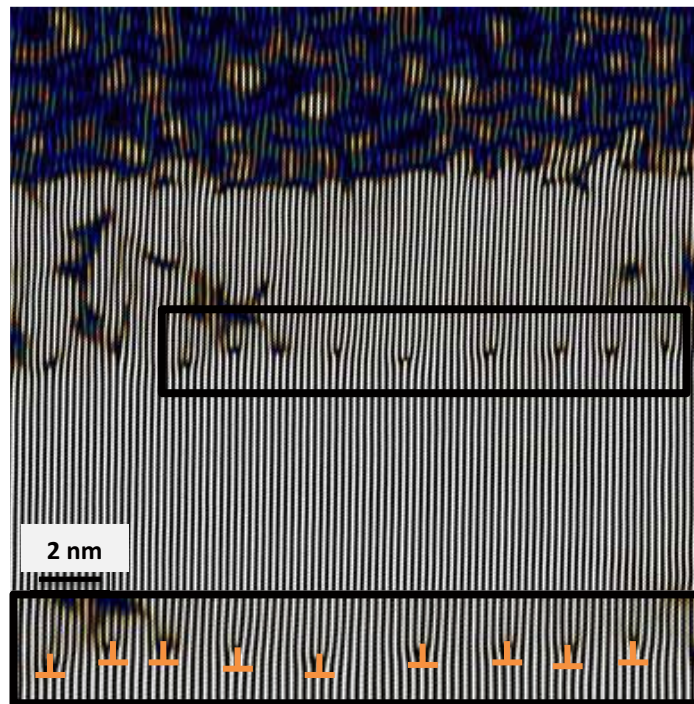


Figure 4.3 : Reproduction de l'image de gauche de la figure 4.2 après filtrage de Fourier autour de la réflexion 020.

Concernant la phase B2, la valeur du paramètre de maille est de  $a_{\alpha''} = 0,2987$  nm et le désaccord paramétrique à l'interface avec MgO est faible  $(\sqrt{2} a_{\alpha''} - a_{\text{MgO}}) / a_{\text{MgO}} = 0,34\%$ . Le FeRh (type B2) croît sur MgO sous une très faible contrainte en compression.

Nous avons observé l'apparition de grains cristallisés dans la phase B2 à des températures inférieures à 700°C. Cependant, cette phase coexiste alors avec la phase  $\gamma$ . Pour l'élaboration de films minces, nous avons choisi de déposer le FeRh à 550°C, température pour laquelle on observe un bon mouillage de FeRh sur MgO et la présence de nombreux grains en phase B2. Les grains sont aussi plus gros qu'à 700°C.

Afin d'obtenir un bon ordre chimique, nécessaire à l'obtention de la transition AFM-FM au-dessus de la température ambiante, les films doivent être recuits à haute température dans la gamme 600-800°C (cf. chapitre I §1.3.3) [3], [4].

### IV.A.2 Propriétés structurales : analyse par DRX

Les conditions de recuit ont été choisies identiques à celles utilisées par JP. Ayoub dans son stage postdoctoral effectué dans l'équipe (2009-2011). Au cours de ce stage, JP Ayoub avait observé une très bonne qualité dans des films minces de 100 nm d'épaisseur élaborés à 550°C avec un recuit de 6h à 800°C. Les flux alors utilisés étaient de 20 mA sur la cible de Rh et de 45 mA sur la cible de Fe.

#### IV.A.2.1 Mise en évidence de la structure ordonnée B2

Une première série d'échantillons a été élaborée dans une gamme de courants en fer variant de 40 à 50 mA.

Après chaque dépôt et afin d'étudier la structure cristalline, tous les échantillons ont été analysés par diffraction des RX. Les mesures ont été réalisées de la manière suivante : le pic (002) du substrat de MgO est utilisé pour les réglages et comme référence puis les pics (001) et (002) du FeRh sont enregistrés. Ceci permet d'avoir une précision de mesure sur chaque pic.

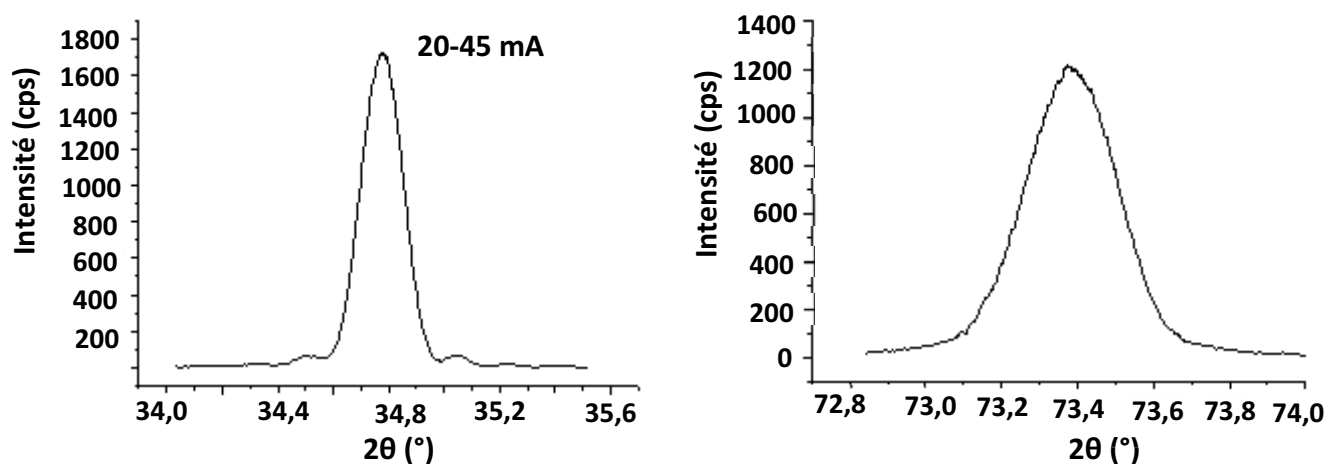


Figure 4.4 : Pics (001) et (002) d'une couche de FeRh déposée sur un substrat de MgO. Le pic de surstructure est à  $2\theta = 34,78^\circ$  et le fondamental à  $73,48^\circ$ . Le paramètre de maille hors plan mesuré  $a_\perp$  est de 2,993 Å.

La présence du pic (001) (uniquement observable dans une structure B2) montre bien l'existence d'un ordre B2. Il est particulièrement intense. De plus, sa forme avec ses oscillations est typique d'une bonne structure cristalline (figure 4.4).

#### IV.A.2.2 Evolution du paramètre hors plan

Les mesures DRX des pics (001) de cette série d'échantillons (série 1) ont été regroupées sur le graphique de la figure 4.5.

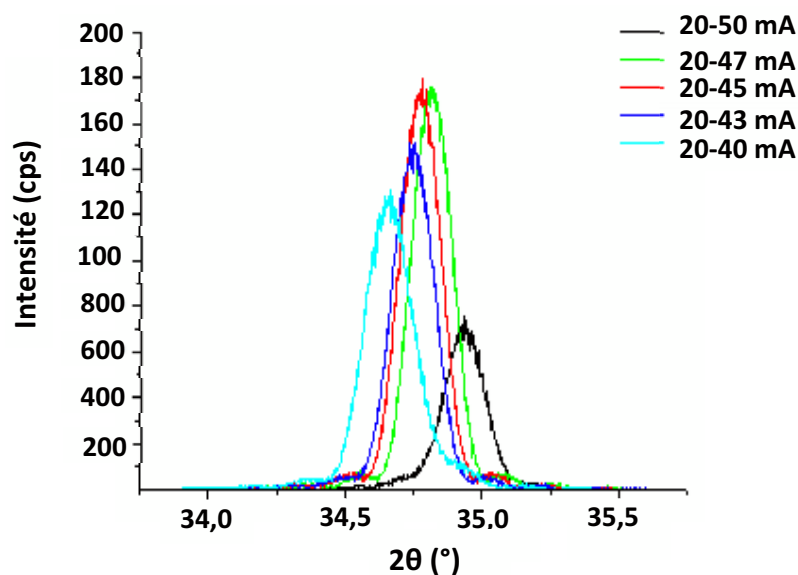


Figure 4.5 : Evolution du pic (001) du FeRh en fonction du courant en fer et donc de la composition.

On remarque qu'une augmentation de la proportion en fer déplace le pic (001) vers une valeur angulaire plus grande et donc un paramètre plus petit, ce qui est cohérent.

Les échantillons avec un courant en fer de 43, 45 et 47 mA semblent meilleurs du point de vue de la forme du pic. Les pics (001) des échantillons 20-40 mA et 20-50 mA ont une intensité beaucoup plus faible et sont plus larges.

L'évolution de la position du pic (001) et du paramètre de maille hors plan est donnée dans le tableau 4.2.

Courants	2 $\theta$ FeRh(001)	$a_{\perp}$ (Å)
20-40 mA	34,67°	3,002
20-43 mA	34,75°	2,995
20-45 mA	34,78°	2,993
20-47 mA	34,82°	2,989
20-50 mA	34,94°	2,980

Tableau 4.2 : Evolution de la position du pic (001) du FeRh (série 1) et du paramètre de maille hors plan  $a_{\perp}$  correspondant en fonction du courant en fer.

On peut maintenant tracer l'évolution de ce paramètre hors plan en fonction du rapport des courants Rh/Fe.

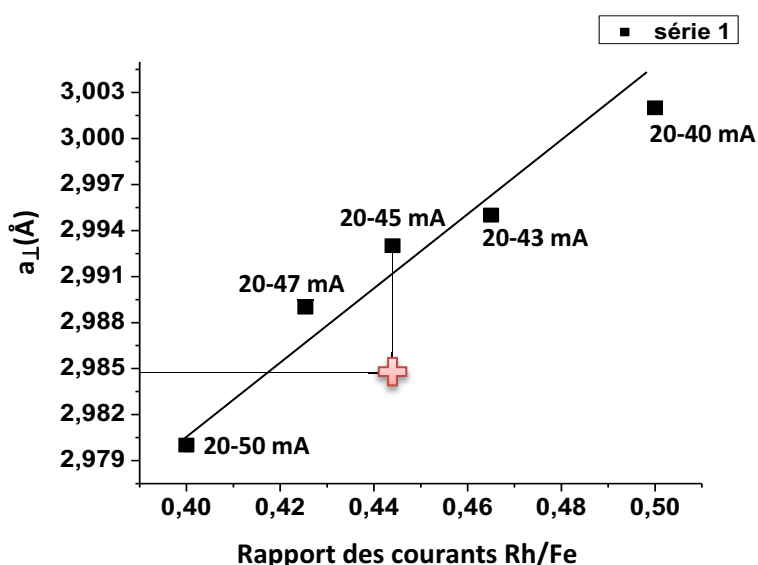


Figure 4.6 : Evolution du paramètre de maille (série 1) en fonction du rapport des courants. La croix rouge correspond à la valeur du paramètre de maille de l'échantillon 20-45 mA contracté de 0,3%.

On remarque que l'évolution est plus ou moins linéaire. On n'observe pas de contraction de la maille significative qui accompagnerait le passage de la phase  $\alpha'$  à  $\alpha''$  (cf. chapitre I §1.2.2). Prenons l'exemple de l'échantillon nommé 20-45 mA. Supposons que son paramètre de maille se contracte de 0,3% suite à une transition de la phase  $\alpha'$  vers  $\alpha''$ .

On devrait obtenir un paramètre de maille  $a = 2,984 \text{ \AA}$ . Ce point est représenté par une croix rouge sur la figure 4.6.

Tous ces échantillons se sont révélés ferromagnétiques, l'aimantation suivant une courbe de Curie Weiss.

En comparant avec les résultats préliminaires obtenus par JP. Ayoub et mentionnés en début de paragraphe, nous pouvons penser que la persistance du ferromagnétisme est due à une épaisseur trop faible la couche. Nous avons élaboré des échantillons avec les mêmes courants que la série 1 mais en doublant l'épaisseur afin de nous retrouver dans les mêmes conditions et d'essayer d'observer la transition magnétique.

Courants	$2\theta \text{ FeRh}(001)$	$a_{\perp} (\text{\AA})$
20-40 mA	34,69°	3,000
20-43 mA	34,70°	2,999
20-45 mA	34,87°	2,985
20-50 mA	34,84°	2,988

**Tableau 4.3 : Evolution de la position du pic (001) du FeRh (série 2) et du paramètre de maille hors plan  $a_{\perp}$  correspondant en fonction du courant en fer.**

Pour une même valeur de courant affectée aux cibles, les résultats structuraux (RX) des échantillons de la série 2 ne sont pas cohérents avec ceux de la série 1 (figure 4.7). Il y a clairement un problème de reproductibilité. Une cause possible est le changement de cible en début de cette série. Il a ensuite fallu un certain nombre de dépôts pour que la cible commence à se creuser et qu'on retrouve les bonnes conditions et notamment la stabilisation des flux.



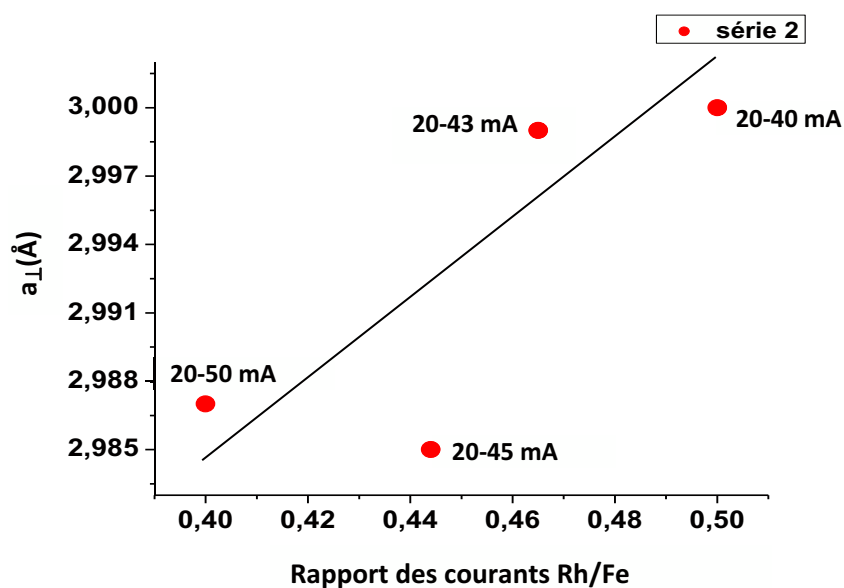


Figure 4.7 : Evolution du paramètre de maille (série 2) en fonction du rapport des courants.

Les mesures magnétiques ( $M(H)$ ,  $M(T)$ ) ont montré que ces échantillons étaient également ferromagnétiques. Nous avons donc décidé de diminuer la teneur en fer dans une troisième série d'échantillons avec des courants évoluant de 33 à 43 mA.

Malgré une plus forte proportion en rhodium, tous les échantillons présentent le pic (001) caractéristique de la présence d'un ordre B2.

La figure 4.8 montre l'évolution des pics des différents échantillons en fonction de la teneur en fer.

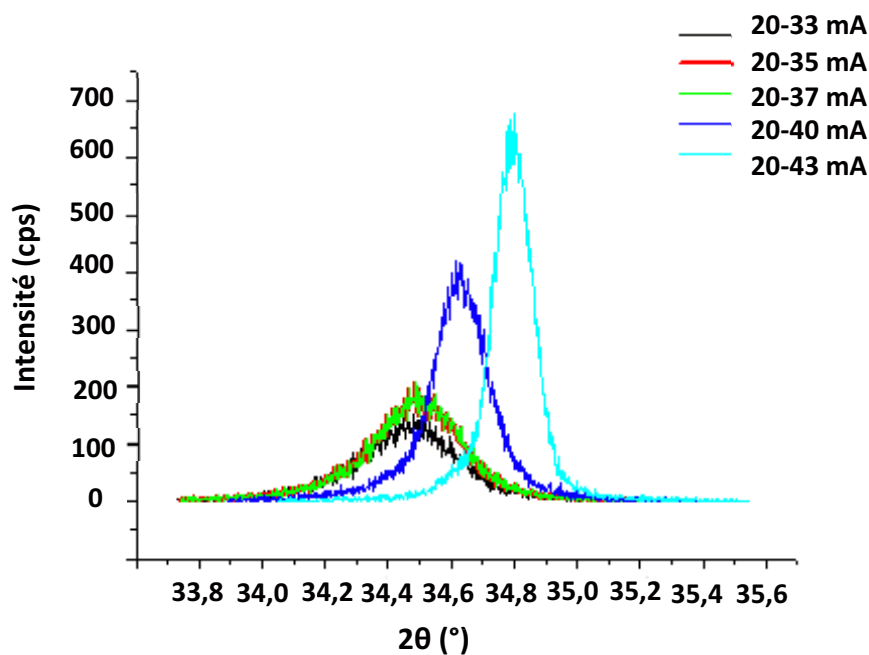


Figure 4.8 : Evolution du pic (001) du FeRh en fonction du courant en fer et donc de la composition.

Les pics des échantillons 20-43 mA et 20-40 mA sont les plus intenses et fins. Les autres de la série ont une intensité beaucoup plus faible et sont très larges. Par contre, ils sont positionnés pratiquement au même angle ainsi que le montre le tableau 4.4 ci-dessous :

Courants	$2\theta$ FeRh(001)	$a_{\perp}$ (Å)
20-33 mA	$34,47^{\circ}$	3,019
20-35 mA	$34,49^{\circ}$	3,017
20-37 mA	$34,51^{\circ}$	3,015
20-40 mA	$34,63^{\circ}$	3,006
20-43 mA	$34,79^{\circ}$	2,992

Tableau 4.4 : Evolution de la position du pic (001) du FeRh (série 3) et du paramètre de maille hors plan  $a_{\perp}$  correspondant en fonction du courant en fer.



L'évolution du paramètre hors plan correspondant est tracée en fonction du rapport des courants Rh/Fe sur la figure 4.9. On constate un changement de pente significatif qui peut laisser penser qu'on est dans la phase  $\alpha''$ . En effet si on suppose que l'échantillon 20-35 mA, de paramètre de maille 3,017 Å est contracté de 0,3%, alors son paramètre de maille devrait initialement être de 3,026 Å. Il se trouverait sur la courbe à la position marquée par une croix verte à peu près aligné à la suite des échantillons 20-43, 20-40 et 20-37 mA.

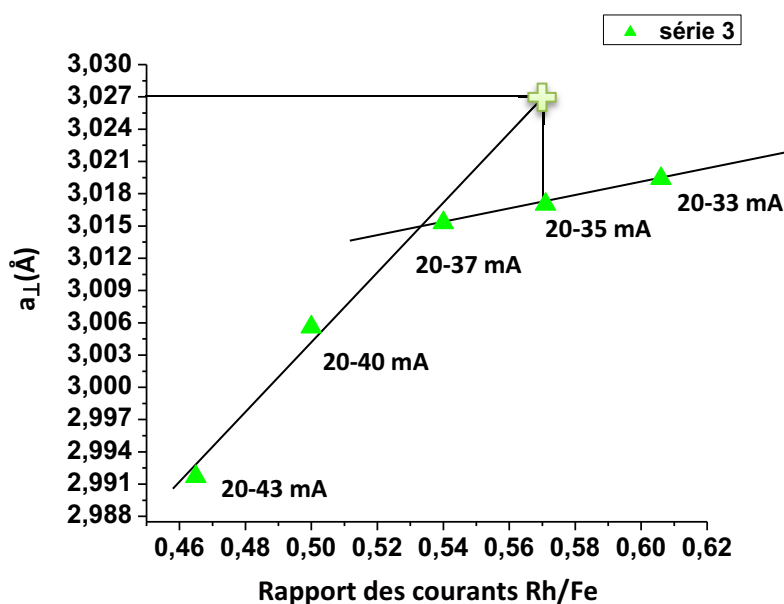


Figure 4.9 : Evolution du paramètre de maille (série 3) en fonction du rapport des courants. La croix verte correspond à la valeur du paramètre de maille de l'échantillon 20-35 mA avant sa contraction de 0,3%.

Les mesures magnétiques  $M(H)$  et  $M(T)$  ont été réalisées sur cette série. La transition AFM-FM a été obtenue sur l'échantillon 20-35 mA entre 380 et 355K suivant le champ appliqué. Ces mesures seront présentées dans la partie C. Les échantillons 20-37 et 20-40 mA se sont révélés ferromagnétiques.

Les flux étant ajustés et la transition ayant été observée pour un courant de 35 mA, une 4<sup>ème</sup> série d'échantillons d'épaisseur 50 nm a été élaborée. Grâce aux résultats et conclusions des séries précédentes, nous avons diminué les courants en fer (variation de 34 à 38 mA) afin de nous rapprocher de la composition permettant d'observer la transition.

Tous les échantillons présentent un pic (001) reportés sur la figure 4.10.

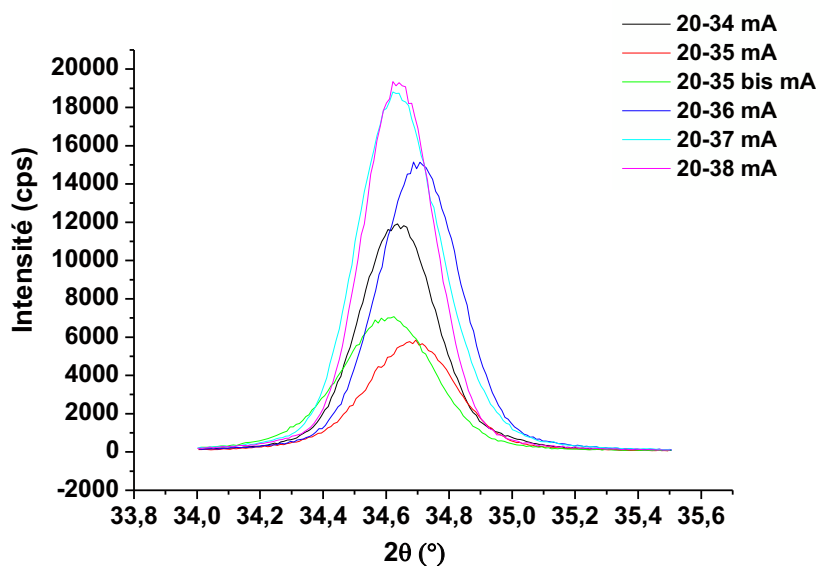


Figure 4.10 : Spectre DRX complet d'une couche de FeRh (50 nm) sur MgO.

La composition de deux échantillons a été déterminée par une analyse dispersive en énergie (EDS ou EDX pour energy dispersive X-ray spectrometry). L'évolution de la position du pic (001) et du paramètre de maille hors plan est donnée dans le tableau 4.5.

L'échantillon 20-35 mA est composé de 48% de fer et le 20-37 mA de 50%. Le courant étant plus élevé de 2 mA sur la cible de Fe, il est normal que cet échantillon soit moins riche en rhodium.

L'échantillon noté « bis » a été refait ultérieurement. Les autres ont été élaborés au cours d'une même campagne d'élaboration. La différence considérable du paramètre de maille des échantillons 20-35 et 20-35 bis mA montre clairement l'évolution des conditions de dépôt dans le temps.

Courants	2 $\theta$ FeRh(001)	$a_{\perp}$ (Å)
20-34 mA	34,64°	3,006
20-35 mA (48% Fe)	34,68°	3,002
20-35 bis mA	34,60°	3,008
20-36 mA	34,71°	3,001
20-37 mA (50% Fe)	34,65°	3,005
20-38 mA	34,64°	3,004

Tableau 4.5 : Evolution de la position du pic (001) du FeRh (série 4) et du paramètre de maille hors plan  $a_{\perp}$  correspondant en fonction du courant en fer.

L'évolution du paramètre hors plan correspondant est tracée en fonction du rapport des courants Rh/Fe sur la figure 4.11.

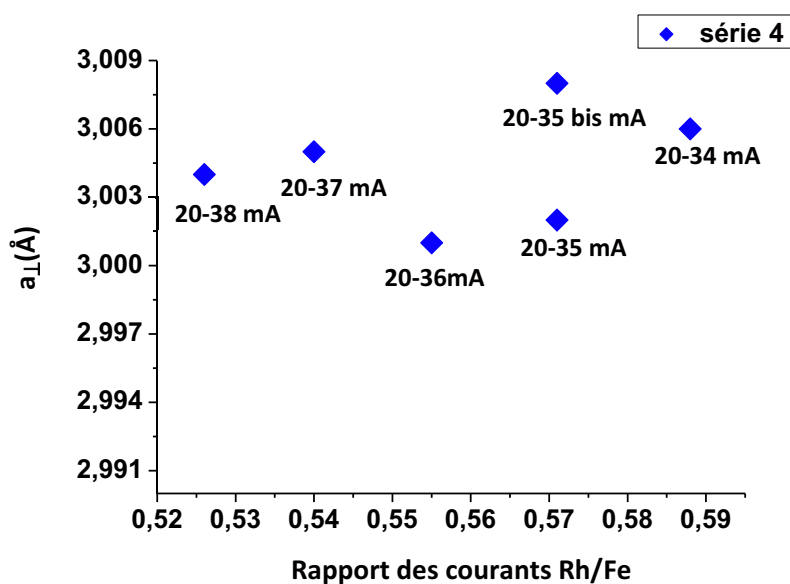


Figure 4.11 : Evolution du paramètre de maille (série 4) en fonction du rapport des courants.

En diminuant le courant en fer, on observe une évolution linéaire et croissante du paramètre de maille. Entre 37 et 35 mA, on observe une légère contraction du paramètre de maille. En revanche, l'échantillon 20-35 bis (reproduit 2 mois après le 20-35 mA) suit une évolution linéaire avec le 20-38 et 20-37 mA. Les échantillons 20-35, 20-35 bis et 20-37 mA ont tous présenté la transition AFM-FM. Ces résultats seront présentés dans la partie C. Il faut souligner que la différence entre les conditions de dépôt se joue à 1 mA et que les flux peuvent légèrement varier. Par ailleurs, les écrans thermiques ont été remplacés en début de série ce qui peut modifier et renforcer l'efficacité du chauffage.

A titre comparatif, toutes les évolutions des paramètres de maille en fonction du rapport des courants de chaque série ont été tracées dans un unique graphique (figure 4.12).

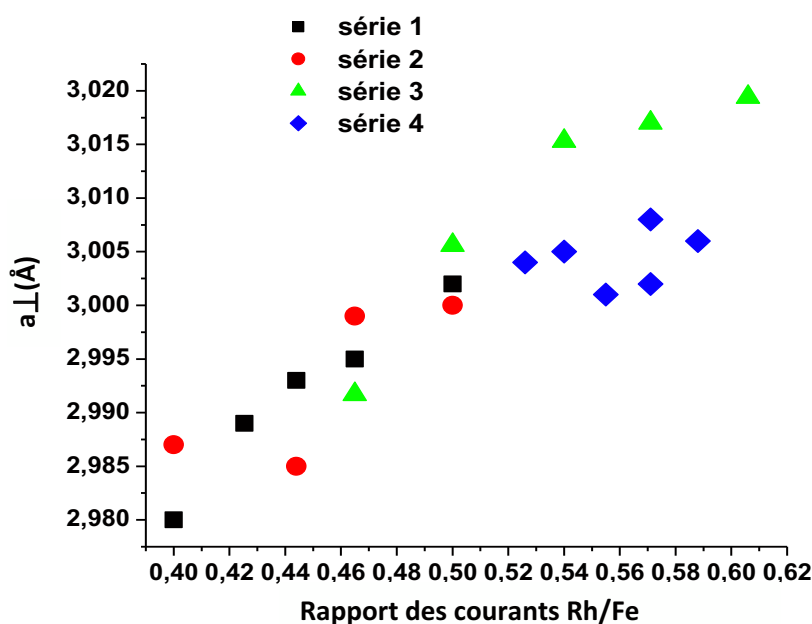


Figure 4.12 : Comparaison des évolutions des paramètres de maille des différentes séries en fonction du rapport des courants.

On note une certaine disparité des résultats pour un même rapport de flux Rh/Fe.

Au cours d'une même série, le bâti peut être ouvert à différentes reprises pour des problèmes mécaniques (porte substrat qui tombe dans l'enceinte, cibles qui glissent) ou électriques (cibles en court-circuit).

Entre chaque série il s'est parfois écoulé 3-4 mois : il a fallu remplacer les cibles à cause de leur usure et aussi changer les écrans thermiques.

Enfin, il y a eu des pannes beaucoup plus importantes, d'ordre mécanique par exemple (moteur du porte substrat en rotation qui se bloque) mais aussi concernant le vide (système de pompage défaillant, panne de la pompe cryogénique).

Suite à ces nombreuses pannes, une jouvence du bâti a été réalisée en fin d'année 2014 (le bâti avait aussi été arrêté plusieurs mois, suite au réaménagement du laboratoire).

Seule la série 2 présente vraiment une incohérence. La série 1, avec une évolution linéaire du paramètre de maille n'a pas transité. Certains échantillons des séries 3 et 4 ont transité.

## B. Films FeRh présentant la transition AFM-FM : ordre chimique et microstructure

### IV.B.1 Evaluation de l'ordre chimique

On souhaite ici évaluer l'ordre chimique des films ayant transité. Pour cela nous suivrons une approche fondée sur le paramètre d'ordre  $S$  que nous évaluerons à partir des intensités des pics de diffraction.

#### IV.B.1.1 Paramètre d'ordre

Le rapport des intensités des pics (001) et (002) soit un pic de surstructure et un pic fondamental peut être utilisé pour mesurer le paramètre d'ordre  $S$  dans les films.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III §III.1.1, l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du facteur de structure. Dans l'annexe, nous avons aussi vu la manière de calculer les facteurs de diffusion de chaque atome.

Le coefficient de proportionnalité dépend des caractéristiques de l'appareil utilisé et des conditions de mesure. Des facteurs correctifs doivent donc être appliqués.

L'intensité diffractée théorique s'écrit ainsi :

$$I_{hkl} = LP(\theta_{hkl})A(\theta_{hkl})|F_{hkl} \cdot DW(\theta_{hkl})|^2$$

Elle intègre de nombreux facteurs :

- $L(\theta_{hkl}) = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}}$  est le facteur de Lorentz, qui décrit la vitesse à laquelle on parcourt la sphère d'Ewald.
- $P(\theta_{hkl}) = \frac{(1 + \cos^2 2\theta_{hkl})}{2}$  est le facteur de polarisation. Après diffraction sur une famille de plan (hkl), le faisceau est polarisé. L'amplitude de la composante verticale est diminuée d'un coefficient  $\cos(2\theta)$ , donc l'intensité de  $\cos^2(2\theta)$ . L'amplitude de la composante horizontale n'est pas affectée (coefficient = 1). Pour un faisceau non polarisé, on obtient une moyenne entre ces deux situations. Cependant, le faisceau de rayons X peut subir d'autres phénomènes de polarisation lors de l'utilisation d'un monochromateur par exemple. Soit  $2\alpha$  l'angle du monochromateur, la polarisation complète devient :  $P(\theta_{hkl}) = \frac{(1 + \cos^2 2\theta_{hkl} \cos^2 2\alpha)}{(1 + \cos^2 2\alpha)}$ ,

où  $2\alpha = 53,13^\circ$  correspond à l'angle de Bragg du monochromateur au germanium utilisé dans sa réflexion (220).

- $A(\theta_{hkl}) = \frac{1 - e^{\frac{-2\mu e}{\sin\theta}}}{2\mu}$  est le facteur d'absorption linéaire avec  $e$  l'épaisseur du film et  $\mu = \rho \sum_1^2 g_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  le coefficient d'absorption.  $\rho$  correspond à la masse volumique du FeRh,  $g_i$  à la fraction massique de chaque élément et  $\frac{\mu}{\rho}$  au coefficient d'absorption de chaque élément, donné pour la raie  $K_\alpha$  du cobalt.
- $DW(\theta_{hkl}) = \exp \left( -B \left( \frac{\sin\theta_{hkl}}{\lambda} \right)^2 \right)$  où  $B$  (en  $\text{\AA}^2$ ) =  $8\pi^2 U$  est le facteur de Debye-Waller qui prend en compte l'influence des déplacements atomiques par rapport aux positions d'équilibre. C'est une correction d'origine cinétique, liée aux vibrations de l'atome dans son site, et/ou statique correspondant à des petits déplacements atomiques d'une maille à l'autre (la structure déterminée par diffraction ne correspond en fait qu'à une moyenne de la situation réelle effectuée sur plusieurs mailles).

Tous les paramètres dont nous avons eu besoin pour calculer ces facteurs correctifs et ainsi le rapport des intensités théoriques sont répertoriés dans le tableau 4.6.

Indices (hkl) de la raie	(001)	(002)
Angle $2\theta$ (degrés)	34,850	73,580
$(\sin \theta)/\lambda$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	0,167	0,335
$(\sin \theta)^2/\lambda^2$ ( $\text{\AA}^{-2}$ )	0,028	0,112
$f_0(\text{Fe})$	24,30	18,79
$f_0(\text{Rh})$	53,98	45,03
LP	1,599	0,789
Dw	0,989	0,956
A	$1,61 \cdot 10^{-5}$	$8,20 \cdot 10^{-6}$

Tableau 4.6 : valeurs des facteurs de diffusion et correctifs en fonction du  $\sin\theta/\lambda$ .

En supposant que le cristal est parfaitement stoechiométrique et ordonné B2, on calcule  $F(001)$  et  $F(002)$ . Ainsi le rapport des intensités  $\left( \frac{I_{001}}{I_{002}} \right)_{\text{cal}}$  est de 1,35. On note que ce rapport est très supérieur à 1.

Grâce aux mesures de diffractions de RX, on peut comparer, le rapport des aires des pics (001) et (002) expérimentaux avec celui que l'on vient de calculer et proposer comme paramètre d'ordre  $S$  :

$$S = \frac{\sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{exp}}}{\sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{cal}}} \text{ avec } \left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{cal} = \frac{LP(\theta_{001})A(\theta_{001})|F_{001}.DW(\theta_{001})|^2}{LP(\theta_{002})A(\theta_{002})|F_{002}.DW(\theta_{002})|^2}$$

La figure 4.13 présente le spectre de diffraction de l'échantillon 20-37 mA de composition proche de l'équiatomique.

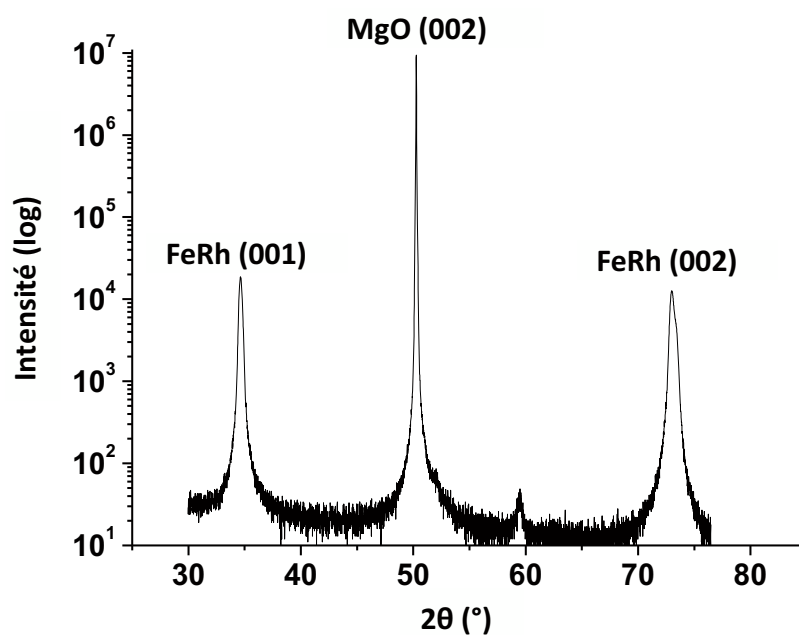


Figure 4.13 : Spectre DRX complet d'une couche de FeRh (50 nm) sur MgO. Présence des pics (001) et (002) du FeRh caractéristiques d'une structure *cc* ordonnée et du pic (002) du substrat de MgO.

En calculant l'intégrale des pics (001) et (002) on obtient :

$$\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{exp} = 0,98 \text{ soit } \sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{exp}} = 0,99$$

$$\text{Ainsi } S = \frac{\sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{exp}}}{\sqrt{\left(\frac{I_{001}}{I_{002}}\right)_{cal}}} = 0,85. \text{ Cette valeur est en accord avec un bon ordre chimique de}$$

type B2.



Bien entendu, comme les échantillons sont légèrement enrichis en rhodium, la probabilité d'avoir du rhodium sur un site fer n'est pas négligeable même si la structure est parfaitement ordonnée. Les facteurs de structure seront modifiés en conséquence. Cependant, la valeur obtenue reste proche de 1.

#### **IV.B.1.2 Etat de contrainte**

Pour avoir accès à l'état de contrainte du film FeRh, la mesure du paramètre hors plan est insuffisante et il faut avoir également accès au paramètre de maille dans le plan de l'interface. Les mesures de diffraction des RX aux grands angles en configuration asymétrique permettent d'analyser une réflexion ayant une composante hors plan et une composante dans le plan de l'interface, en prenant comme référence angulaire la position d'une réflexion du substrat voisine de la réflexion analysée. De la mesure en configuration symétrique donnant accès au paramètre hors plan, il est alors possible de remonter au paramètre dans le plan de l'interface.

Cependant, nous n'avons pas eu l'occasion de faire ces mesures sur nos échantillons, essentiellement pour des problèmes de temps d'occupation de l'appareil.

En supposant que le film est uniformément contraint sur son substrat (épitaxie cohérente) et donc que son paramètre de maille dans le plan vaut  $a_{//} = a_{\text{MgO}}/\sqrt{2}$ , il est tout de même possible d'estimer les composante de déformation élastique dans et hors du plan de l'interface et le paramètre du film non contraint. Pour cela, on s'appuiera sur la valeur du paramètre hors plan déterminée expérimentalement par DRX.

Soit  $a$  le paramètre du film FeRh non contraint, on peut écrire :

$$a_{\perp} = (1 + \varepsilon_{\perp})a \quad \text{et} \quad a_{//} = (1 + \varepsilon_{//})a$$

De plus, la relation d'épitaxie à l'interface étant une relation cube sur cube et la croissance étant dans une direction [001], les déformations  $\varepsilon_{\perp}$  et  $\varepsilon_{//}$  sont reliées par la formule :

$$\varepsilon_{\perp} = -\frac{2C_{12}}{C_{11}}\varepsilon_{//} = -\frac{2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{//}$$

où  $C_{12}$  et  $C_{11}$  sont les constantes élastiques en élasticité anisotrope et  $\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$  le coefficient de Poisson de l'alliage FeRh ordonné. Nous avons utilisé le coefficient de Poisson car c'est la seule constante trouvée dans la littérature pour l'alliage FeRh [5]. Cooke et al. ont mesuré une valeur  $\nu = 0,25$  dans la phase FM et  $\nu = 0,32$  dans la phase AFM.

On peut donc écrire :

$$\frac{a_{\perp}}{a_{//}} = \frac{(1+\varepsilon_{\perp})}{(1+\varepsilon_{//})} = \frac{(1-\frac{2\nu}{1-\nu}\varepsilon_{//})}{(1+\varepsilon_{//})}$$

En prenant comme valeurs numériques  $a_{//} = a_{\text{MgO}}/\sqrt{2} = 2,977 \text{ \AA}$  et  $a_{\perp} = 3,005 \text{ \AA}$  correspondant à l'échantillon 20-37 mA, on déduit pour cet échantillon, une déformation de  $\varepsilon_{//} = -0,48\%$  soit un paramètre de maille non contraint  $a = 2,991 \text{ \AA}$ , plus élevé que celui correspondant à la composition équiatomique.

Le tableau 4.7 répertorie les valeurs des paramètres de mailles FeRh non contraint de la série 4 d'échantillons, obtenues à partir des mêmes hypothèses (épitaxie cohérente,  $\nu = 0,32$ ) ainsi que la composante de la déformation élastique dans le plan de l'interface.

Courants	$a_{\perp} (\text{\AA})$	S	$\varepsilon_{//}$	a ( $\text{\AA}$ )
20-34 mA	3,006	0,77	-0,50%	2,992
20-35 mA	3,002	0,69	-0,43%	2,989
20-35 bis	3,008	0,82	-0,53%	2,993
20-36 mA	3,001	0,78	-0,42%	2,989
20-37 mA	3,005	0,85	-0,48%	2,991
20-38 mA	3,004	0,81	-0,47%	2,991

**Tableau 4.7 : Estimation du paramètre de maille des films non contraints, en supposant une épitaxie cohérente à l'interface avec MgO.**

Les valeurs de paramètre de maille estimées ici sont supérieures au paramètre de maille de l'alliage de composition équiatomique dans la phase AFM. Ils sont plus proches des valeurs attendues lorsque l'alliage est dans son état ferromagnétique.

On peut également avoir une estimation du rapport des paramètres hors plan et dans le plan par l'analyse d'images de microscopie électronique haute résolution comme celle présentée sur la figure 4.14. L'image présentée montre la grande qualité de l'ordre chimique à l'échelle locale. Le profil d'intensité de la ligne horizontale (moyenné sur la hauteur du rectangle en surimpression sur l'image 4.14) donne accès à la mesure de  $a_{//}/\sqrt{2}$  alors que celui de la ligne verticale donne accès à  $a_{\perp}$  (mesures moyennées sur 20 intervalles chacune).

Sur 10 mesures, la moyenne du rapport trouvée est de 1,0062, ce qui est en accord avec le rapport déduit des mesures DRX et voisin du rapport théorique dans l'alliage en proportion stœchiométrique uniformément contraint sur MgO.

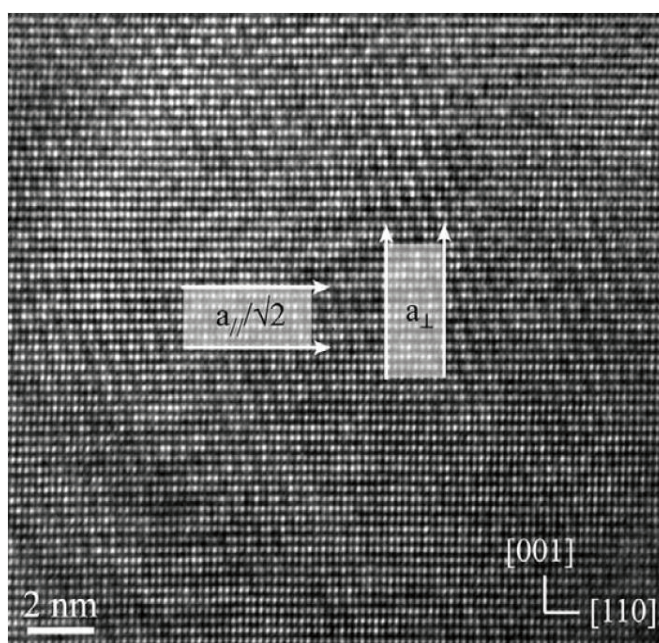
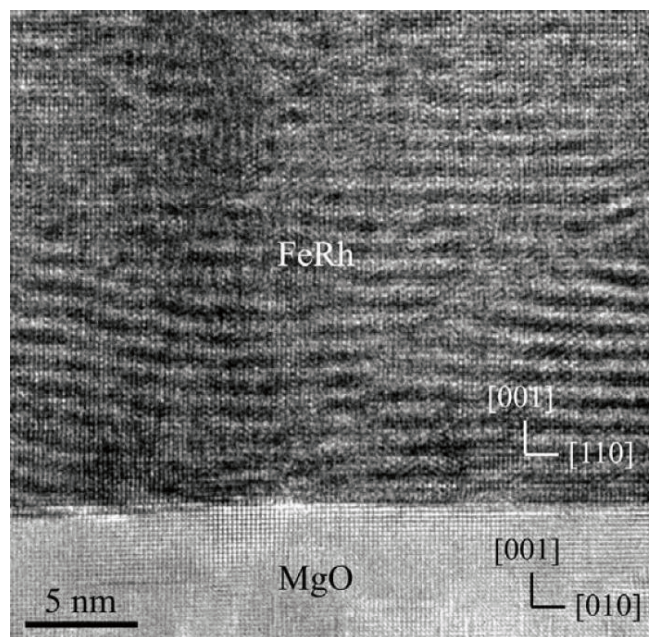


Figure 4.14 : Image HREM prise dans l'axe de zone  $[110]$  d'un film de FeRh en proportion stœchiométrique. A l'échelle atomique, on observe une grande qualité structurale et un bon ordre chimique. Les profils tracés avec les rectangles et les flèches ont été utilisés pour mesurer le rapport des paramètres hors plan et dans le plan.

## IV.B.2 Microstructure : évidence de la présence de grains

### IV.B.2.1 Observations de moirés

Malgré la grande qualité de l'ordre chimique, des études de microscopie électronique en transmission révèlent la présence de moirés comme le montre la figure 4.15.



**Figure 4.15 :** image HREM d'un film de 50 nm de FeRh (même axe de zone que la figure 4.14) montrant la présence des franges de moiré parallèles et inclinées par rapport à l'interface.

Ces moirés proviennent de la superposition de différents grains. En effet, comme les conditions de croissance favorisent une croissance en grains, il peut y avoir des grains légèrement désorientés et le substrat peut aussi avoir des défauts.

#### IV.B.2.2 Analyse en diffraction électronique

Afin d'analyser l'origine de ces moirés, des diffractions ont été enregistrées dans différentes directions de la couche. La figure 4.16 présente les images de diffraction des films de 50 nm le long de la direction du substrat  $[100]$  et  $[1\bar{1}0]$ . Ces images ont été prises à l'interface film-substrat sur des coupes transverses afin que chaque réflexion du film et du substrat soit bien distinguée. La parfaite superposition des réflexions du film et du substrat dans la direction parallèle à l'interface est en accord avec une bonne croissance épitaxiale de la phase B2 du FeRh sur MgO (001).

Sur la figure 4.16 on observe la présence de légères extra-réflexions. Elles proviennent de la présence de différents cristaux et leur double diffraction est probablement responsable de l'observation des moirés. Ces mêmes réflexions ont été observées dans la phase B2 du FeRh massif contraint représentées dans l'encadré blanc de la figure 4.16a [6]. Elles proviendraient de grains *cfc* d'une dizaine de nm de large.

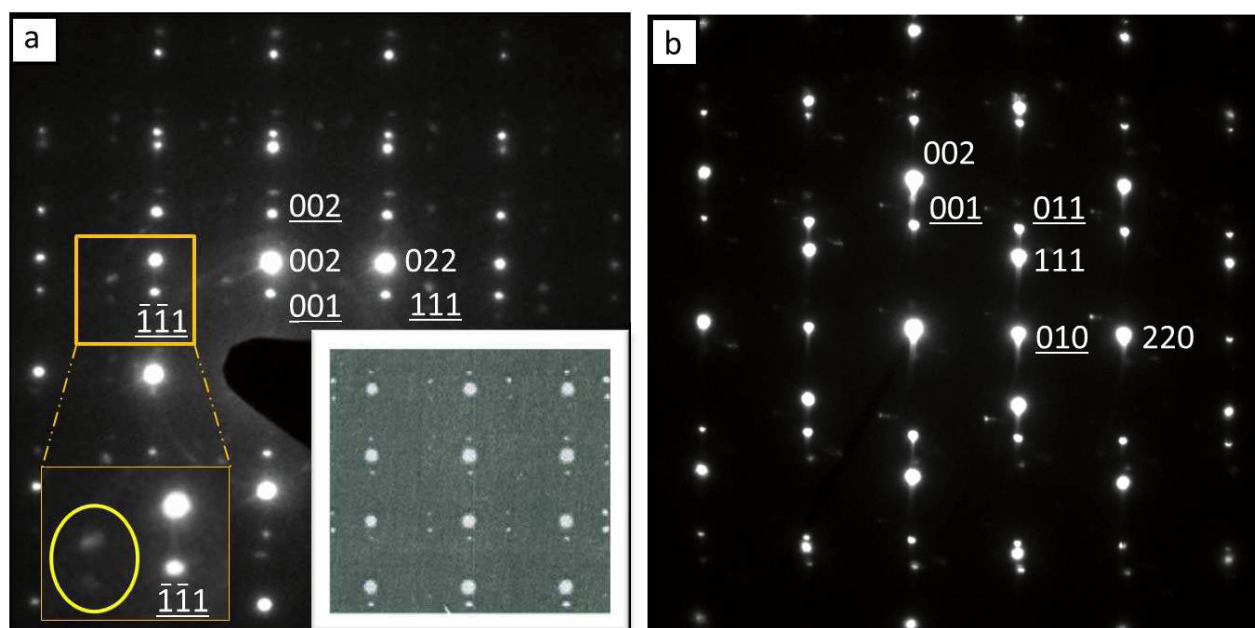


Figure 4.16 : diffraction prise à l'interface de la couche de FeRh épitaxiée sur MgO (001) le long des axes de zone (a)  $[100]$  et (b)  $[1\bar{1}0]$ .

Ainsi, dans le spectre DRX, le petit pic supplémentaire pourrait être attribué à cette phase *cfc*. En revanche, la coexistence de la phase  $\alpha'$  (et  $\alpha''$  avec la phase  $\gamma$  dans les films contenant moins de 50,5% de fer) a été montrée par des expériences Mössbauer, comme nous l'avons vu précédemment [3]. De plus, nous avons observé systématiquement ces mêmes réflexions supplémentaires dans tous les films étudiés ayant une composition proche de l'équiatomique.

Malgré la présence de précipités en phase  $\gamma$ , une grande qualité a été observée dans nos films et ils présentent la transition AFM-FM. La phase  $\gamma$  est bien connue pour être paramagnétique et donc ne devrait pas contribuer à la transition magnétique. Toutefois, la présence de cette phase sous forme de précipités dans les films, induit des inhomogénéités au niveau de la structure et de la composition, éventuellement accompagnées par une contrainte.



### C. Mise en évidence de la transition magnétique AFM-FM

#### IV.C.1 Mise en évidence de la transition magnétique AFM-FM

On reporte ici les mesures magnétiques effectuées sur les échantillons de la série 3 et plus particulièrement les  $M(T)$  de l'échantillon 20-35 mA qui a transité (figure 4.17).

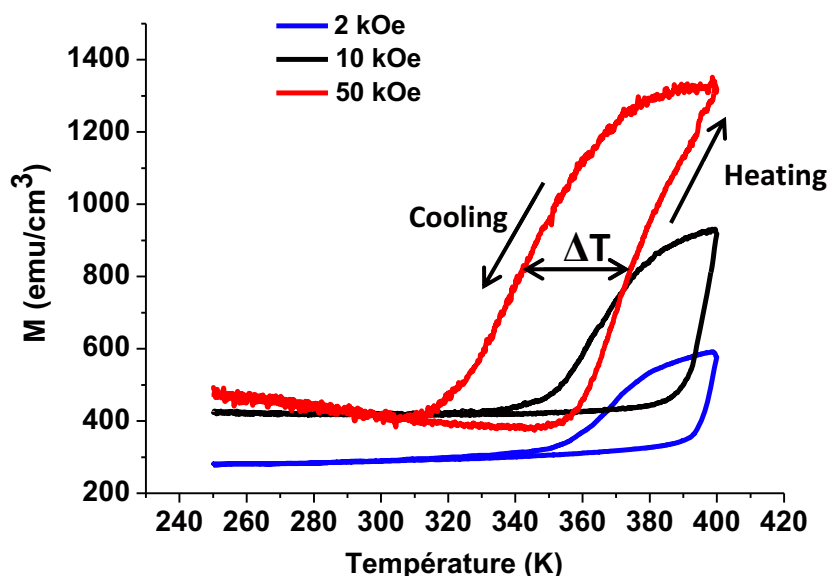


Figure 4.17 :  $M(T)$  à différents champs magnétiques appliqués d'une couche de FeRh déposée sur MgO.

Les mesures ont été réalisées sous 3 champs magnétiques différents 2, 10 et 50 kOe appliqués dans le plan de la couche. Durant la montée et la descente en température de l'échantillon, le champ magnétique appliqué est gardé constant. Le pas est de 5K/min. Les cycles ont été corrigés par un signal diamagnétique correspondant à la contribution du substrat de MgO.

Comme il a été vu dans la littérature (cf. chapitre I §1.3.3), on remarque qu'en augmentant le champ appliqué, la transition magnétique se déplace vers les basses températures et l'aimantation maximale atteinte augmente.



Toutes les mesures et valeurs caractéristiques sont reportées dans le tableau suivant :

	<b>M (emu/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>T<sub>T</sub> (K)</b>	<b>ΔT (K)</b>
<b>2 kOe</b>	600	380	35
<b>10 kOe</b>	950	375	32
<b>50 kOe</b>	1300	355	30

**Tableau 4.8 : Valeurs numériques des aimantations, températures de transition et ΔT pour les différents champs.**

L'aimantation maximale atteinte passe de 600 emu/cm<sup>3</sup> à 1300 emu/cm<sup>3</sup> en appliquant respectivement des champs de 2 et 50 kOe. La température de transition quant à elle diminue de 25K.

Dans ces conditions, la transition FM-AFM est mise en évidence dans le cycle de refroidissement par une diminution de 65% en moyenne de la valeur de l'aimantation à haute T. Cette diminution de l'aimantation lorsqu'on passe de l'état FM à AFM peut atteindre 100% de la valeur à haute T (dans l'état FM), pour des mesures effectuées à plus bas champ. Elle se produirait aussi à plus haute température puisque en diminuant le champ magnétique appliqué, la transition se déplace vers les hautes températures.

Sur nos courbes, on remarque que plus le champ magnétique est élevé plus la composante ferromagnétique observée à température ambiante (dans l'état antiferromagnétique) est importante. Pour Ding *et al.* [7], cette composante ferromagnétique est uniquement de 5% de la valeur de l'aimantation atteinte dans l'état ferromagnétique.

La figure 4.18 donne les cycles d'hystérésis des échantillons de la série 4, le 20-35 mA mesuré à deux champs magnétiques et le 20-37 mA. Les mesures ont été réalisées de la même manière que précédemment, c'est-à-dire en appliquant un champ magnétique constant lors de la montée et de la descente en température. La transition FM-AFM est mise en évidence dans le cycle de refroidissement par une diminution de 80% en moyenne de la valeur de l'aimantation à haute T sauf pour l'échantillon 20-37 mA où elle est beaucoup plus faible.

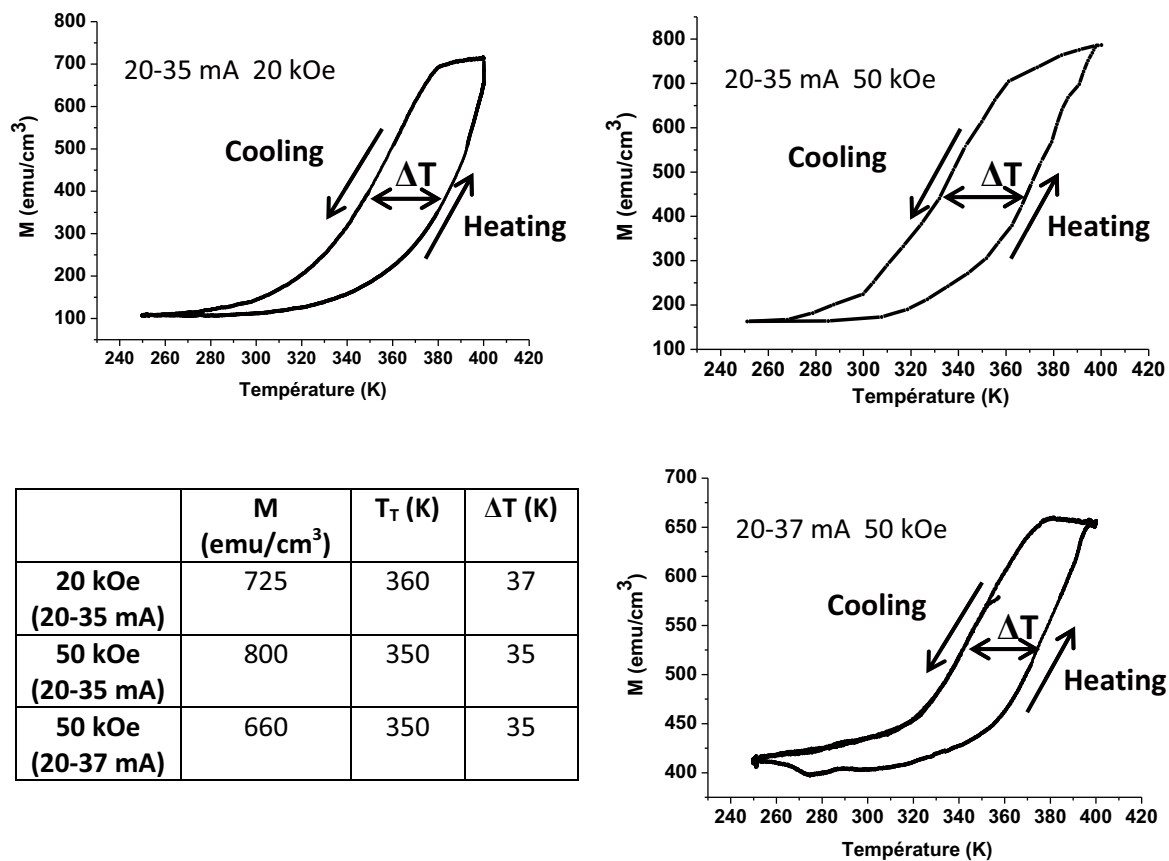


Figure 4.18 : Transition AFM-FM obtenue sur les échantillons 20-35 et 20-37 mA (50 nm) à différents champs magnétiques appliqués et tableau de valeurs correspondant.

Comme nous l'avons vu, les films montrant un ordre parfait ne sont pas forcément ceux qui ont transité. Certains étaient en effet bien ordonnés mais trop riches en fer. Ils étaient donc ferromagnétiques. Il était donc nécessaire d'avoir un excès de rhodium pour être sûr de se situer dans la phase  $\alpha''$ . De plus, les conditions de croissance changent de façon non négligeable et imprévisible dans le temps (ouverture du bâti, usure cible...) et il a été difficile d'obtenir cette transition. Il fallait une certaine reproductibilité pour pouvoir poursuivre une étude en taille et sous contrainte.

### IV.C.2 Etude de la transition par holographie électronique off-axis

Précédemment nous avons étudié la croissance épitaxiale du FeRh sur substrat de MgO (001) en faisant varier plusieurs paramètres afin de stabiliser la phase permettant d'obtenir la transition magnétique AFM-FM. Si les propriétés structurales locales ont été étudiées par microscopie électronique en haute-résolution, les courbes  $M(T)$  de la transition magnétique ont été mesurées macroscopiquement, c'est-à-dire sur l'ensemble du film mince, par VSM. Pour poursuivre cette étude de manière plus approfondie, nous avons voulu savoir s'il était possible d'obtenir à la fois des informations locales et quantitatives sur cette transition AFM-FM. Il est intéressant de noter que très peu d'études se sont focalisées sur une cartographie locale de la transition en observant par exemple l'apparition de la phase ferromagnétique au sein de la matrice antiferromagnétique lorsque la température augmente [8], [9], [10].

Deux raisons principales peuvent être avancées :

- Il faut disposer d'une technique expérimentale qui combine à la fois une bonne, voire excellente, résolution spatiale et une importante sensibilité au signal magnétique (champ de fuite, induction,...). Or l'analyse locale, c'est-à-dire sur un petit volume, diminue généralement le rapport signal/bruit.
- Cette étude nécessite un contrôle *in situ* de la température pour passer étape par étape la transition AFM-FM.

Les études précédentes, pour la plupart réalisées par XMCD-PEEM [11], [9], [10], présentent essentiellement une description qualitative du processus puisqu'elles ne donnent pas réellement de valeurs propres de l'aimantation locale. Seules sont déterminées l'existence et l'évolution de la phase ferromagnétique ainsi que les orientations de son aimantation. De plus, la résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres ne permet pas d'observer des processus de taille inférieure s'ils existent. Enfin, il s'agit exclusivement d'études en vue plane qui n'apportent donc pas d'information sur l'évolution de l'aimantation dans l'épaisseur de la couche, en particulier si la transition n'est pas homogène de l'interface avec le substrat jusqu'à la surface. La seule étude sur une section transverse par DPC (Differential Phase Contrast qui est une technique dérivée de l'imagerie de Lorentz en MET) ne montre pas de transition et attribue cela à la préparation de la lame mince par FIB : l'irradiation et les dommages lors de la préparation ont suffi selon l'auteur à détruire la transition ou à la décaler dans des températures très basses. Cependant, la résolution et la sensibilité de la technique peuvent également être à l'origine de l'absence de transition observable.

Il nous est par conséquent apparu comme indispensable de mener une étude qui répondrait à toutes ces questions en obtenant des cartographies magnétiques quantitatives à l'échelle du nanomètre.

Il reste néanmoins à définir une technique expérimentale qui combinerait une forte sensibilité avec une résolution spatiale du nanomètre, permettant une observation en section transverse et un contrôle de la température *in situ*. La microscopie électronique répond à toutes ces contraintes et peut être utilisée pour déterminer quantitativement les champs électrostatiques, magnétiques et de déformation à l'échelle nanométrique à l'aide d'une méthode dérivée : l'holographie électronique off-axis (HE). Nous avons donc observé une couche mince de FeRh en section transverse par HE et obtenu une cartographie magnétique quantitative de cette couche à différentes températures.

#### ***IV.C.2.1 Description de l'holographie électronique off-axis : de la formation des franges d'interférence à la cartographie du déphasage magnétique***

##### **1. Principe**

En microscopie électronique en transmission, le faisceau électronique incident, assimilé à une onde plane, est modifié en amplitude et en phase lors de la traversée d'un échantillon. Comme en diffraction des rayons X, les informations recueillies dans les images ne donnent accès qu'à l'intensité de l'onde à la sortie de l'échantillon (carré de son amplitude). Le terme de phase, c'est-à-dire le déphasage subi par le faisceau lorsqu'il traverse l'échantillon, est donc a priori perdu. L'holographie électronique off-axis [12], [13] vise précisément à récupérer cet terme de phase. C'est une technique d'interférométrie qui consiste à faire interférer un faisceau électronique cohérent dit « de référence » (n'ayant pas subi de perturbation) et un faisceau ayant interagi avec un objet et les champs l'environnant (figure 4.19). L'interférence est réalisée à l'aide d'un biprisme de Möllenstedt, un simple fil conducteur de diamètre micrométrique placé sous l'échantillon et porté à un potentiel électrostatique qui dévie les faisceaux passant de part et d'autre et provoque leur interférence (l'hologramme). De l'analyse des hologrammes il est possible de mesurer le déphasage du faisceau ayant interagi avec l'objet et les champs électromagnétiques locaux par rapport au faisceau de référence et d'en déduire une cartographie projetée de ces champs. L'HE nécessite donc des étapes de traitement et d'analyse des hologrammes qui rendent pour l'instant difficile des études dynamiques.

D'un point de vue théorique, on écrit :

$$\psi_0(\mathbf{r}) = A_0 \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

l'onde de référence avant l'objet et dans le vide loin de l'objet où  $\mathbf{r}$  représente le vecteur position,  $A_0$  l'amplitude de l'onde et  $\mathbf{k}$  son vecteur d'onde. La phase à l'origine est prise égale à zéro.

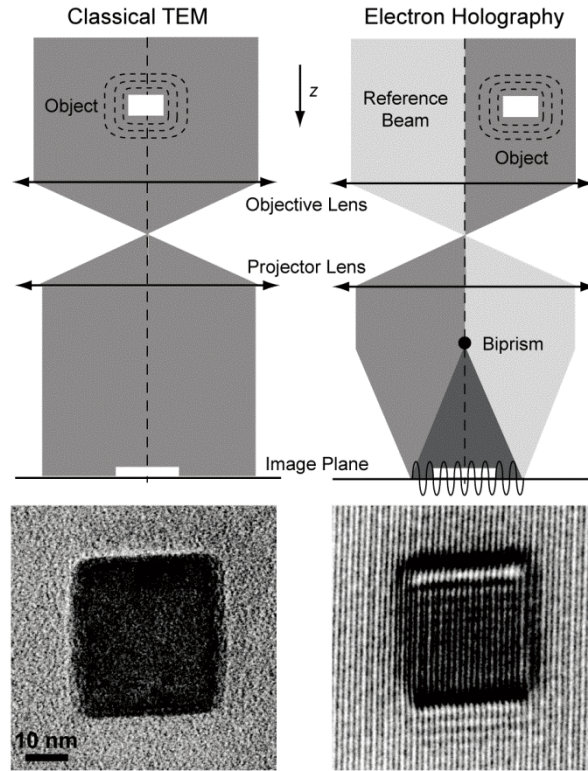


Figure 4.19 : Schémas de principe d'une observation en MET conventionnelle (à gauche) et en HE off-axis (à droite). Les images correspondent dans les deux cas au même nanocube de Fe.

Après avoir interagi avec l'échantillon, la fonction d'onde s'écrit:

$$\psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{R}) \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \phi(\mathbf{R}) \quad (2)$$

où  $\mathbf{R}$  correspond au vecteur position dans le plan de l'échantillon (perpendiculaire au faisceau),  $A(\mathbf{r})$  l'amplitude de l'onde modifiée par l'échantillon et  $\phi(\mathbf{R})$  le déphasage lié à l'échantillon. En conditions normales d'imagerie (figure 4.19), les systèmes de détection (caméras CCD) enregistrent seulement l'intensité  $I$  du faisceau, c'est-à-dire  $I = |\psi(\mathbf{r}) \cdot \psi^*(\mathbf{r})|^2 = A(\mathbf{R})^2$ . Ainsi toute l'information portée par  $\phi(\mathbf{R})$  est perdue.

Le terme de déphasage contient pourtant une contribution essentielle du champ électromagnétique lié à l'échantillon appelée effet Aharonov-Bohm [14], [15], [16] (A-B) :

$$\phi(\mathbf{R}) = C_E \int V(\mathbf{r}, z) dz - \frac{e}{\hbar} \int A_z(\mathbf{r}_\perp, z) dz = \phi_E(\mathbf{R}) + \phi_M(\mathbf{R}) \quad (3)$$

avec  $z$  représentant la direction parallèle au faisceau électronique,  $\mathbf{r}_\perp$  les composantes de  $\mathbf{r}$  perpendiculaires au faisceau,  $C_E$  la constante d'interaction qui varie avec l'énergie du faisceau ( $7.29 \cdot 10^6 \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  à 200 kV,  $6.52 \cdot 10^6 \text{ V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  à 300 kV),  $V$  le potentiel électrostatique et  $A_z$  la composante selon  $z$  du potentiel vecteur. L'effet A-B est ainsi séparé en deux parties distinctes la contribution électrostatique ( $\phi_E$ ) et la contribution magnétique ( $\phi_M$ ).

Le déphasage peut aussi être exprimé en fonction des champs correspondants ( $\mathbf{E}$  champ électrique et  $\mathbf{B}$  induction magnétique) :

$$\phi_E(\mathbf{R}) = C_E \iint \mathbf{E}(\mathbf{r}, z) \, d\mathbf{r} \, dz \quad \text{et} \quad \phi_M(\mathbf{R}) = - \frac{e}{\hbar} \iint \mathbf{B}_\perp(\mathbf{r}_\perp, z) \, d\mathbf{r}_\perp \, dz \quad (4)$$

Ces contributions électromagnétiques présentent une très forte sensibilité et isoler chacune d'elle permet d'obtenir une cartographie quantitative de chaque potentiel (ou de chaque champ) avec une résolution spatiale inférieure au nanomètre [17], [18], [19], [20].

Il est important de remarquer que la contribution magnétique,  $\phi_M$ , ne dépend que des composantes de l'induction magnétique perpendiculaires au trajet du faisceau (i.e. dans le plan de l'échantillon). Autrement dit, l'HE n'est pas sensible à la composante parallèle au trajet électronique. De plus, le signal étant intégré le long du trajet électronique, l'image de phase issue de l'analyse des hologrammes (et en particulier celle de la phase magnétique qui nous intéresse ici) est une cartographie 2D d'un objet en 3D.

## 2. Extraction de la phase

L'intensité de l'hologramme résultant de la superposition de l'onde de référence (de phase prise égale à zéro) et de celle ayant interagi avec l'échantillon et déphasée de  $\phi(\mathbf{R})$  (figure 4.19) s'écrit:

$$I(\mathbf{R}) = |A_0|^2 + |A(\mathbf{R})|^2 + 2 A_0 A(\mathbf{R}) \cos(k \cdot \mathbf{R} + \phi(\mathbf{R})) \quad (5)$$

Le déphasage  $\phi(\mathbf{R})$  est extrait par analyse de Fourier de l'hologramme (figure 4.20a). Après avoir calculé puis recentré la TF de l'hologramme sur la fréquence porteuse, on applique un masque numérique (figure 4.20b). Par TF inverse, on obtient deux images: une image de l'amplitude des franges d'interférence (figure 4.20c) et une image du déphasage relatif de ces franges (image de phase) qui représente le décalage et la variation de leur périodicité par rapport à une référence (figure 4.20d). Les lignes d'isophase, correspondant dans cet exemple à des équipotentiels électriques, ont été ajoutées à la figure 4.20d.

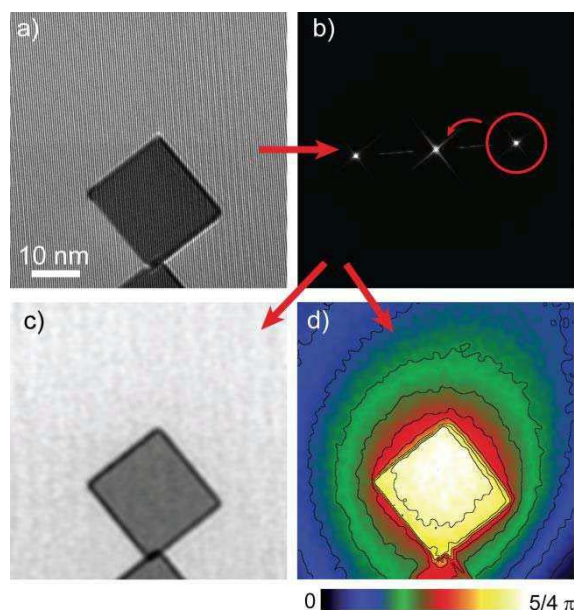


Figure 4.20 : Observation d'un nanocube de MgO par HE : (a) Hologramme, (b) Transformée de Fourier avec masque appliqué, (c) Image d'amplitude, (d) Image de phase avec lignes d'isophase (équipotentiellles).

La taille du masque numérique appliqué sur la TF de l'hologramme doit être choisie avec soin : plus la taille du masque est grande et plus seront conservées des fréquences spatiales élevées, i.e. meilleure sera la résolution spatiale. Cependant la quantité de bruit sera plus importante et le rapport signal/bruit diminuera. Autrement dit, il est toujours nécessaire de trouver le bon compromis entre la résolution spatiale que l'on souhaite avoir et le rapport signal/bruit que l'étude nécessite. Généralement, la résolution spatiale de l'image de phase est de 2 à 4 fois la distance interfrange (le facteur 3 offre souvent le meilleur compromis).

Ce traitement de données doit tenir compte des distorsions induites sur la phase par le microscope (aberrations des lentilles) et le système de détection. Un hologramme dit « de référence » est enregistré dans les mêmes conditions en superposant le faisceau de référence avec lui-même dans le vide. L'image de phase extraite, qui contient toutes ces distorsions, est calculée puis soustraite à celles de la zone d'intérêt. Enfin, la pente de la phase introduite lors du positionnement du masque numérique au pixel près est corrigée en prenant une zone de référence sur laquelle on considère une phase constante (et prise à 0). Le traitement des hologrammes nécessite ainsi une succession d'étapes délicates et de précautions.



### 3. Séparation des contributions électrostatique et magnétique

La contribution électrostatique est inhérente à l'observation de la matière : le faisceau électronique interagit fortement avec le potentiel électrostatique positif des noyaux atomiques et un déphasage  $\phi_E$  apparaît alors. D'après l'équation (3) et en considérant un échantillon homogène le long du trajet électronique,  $\phi_E$  est proportionnel au potentiel atomique et à l'épaisseur traversée. Ce déphasage peut être ainsi utilisé pour déterminer l'épaisseur traversée par le faisceau électronique ou la nature chimique de l'échantillon. Notons que cette contribution tient aussi compte du potentiel électrostatique créé par un excès de charges positives ou négatives.

Lorsque l'échantillon étudié présente des propriétés magnétiques, une contribution  $\phi_M$  va également apparaître (à condition bien sûr que l'induction présente des composantes perpendiculaires au faisceau électronique et que leur intégration le long du trajet électronique donne une valeur non nulle). Les deux contributions sont alors présentes et il devient nécessaire de les séparer pour étudier chacune d'elles. Plusieurs méthodes existent mais toutes imposent l'acquisition de plusieurs hologrammes sur la même zone.

La méthode que nous avons retenue pour cette étude consiste à saturer magnétiquement l'échantillon dans une direction, enregistrer l'hologramme à l'état rémanent (en supposant que l'aimantation à la rémanence soit identique à l'aimantation à saturation), puis saturer l'échantillon de nouveau mais dans la direction opposée avant d'acquérir le second hologramme toujours à l'état rémanent. Cette méthode ne nécessite pas de modifier les alignements du microscope, ni de sortir l'échantillon mais demande de pouvoir appliquer un champ magnétique à l'intérieur du microscope dans le plan de l'objet. Ce champ magnétique peut être celui de la lentille objectif qui produit un champ élevé de 1 à 3 Tesla perpendiculaire au plan de l'échantillon. Pour appliquer une composante dans le plan, l'échantillon est incliné grâce au porte-objet : la composante dans le plan devient de plus en plus importante avec l'inclinaison au détriment de la composante hors-plan (figure 4.21). Pour saturer l'aimantation dans la direction opposée, il suffit d'incliner l'échantillon dans le sens contraire au précédent.

Les images de phase sont alors extraites de chaque hologramme et réalignées. La demi-somme permet d'obtenir  $\phi_E$  et la demi-différence donne  $\phi_M$ .



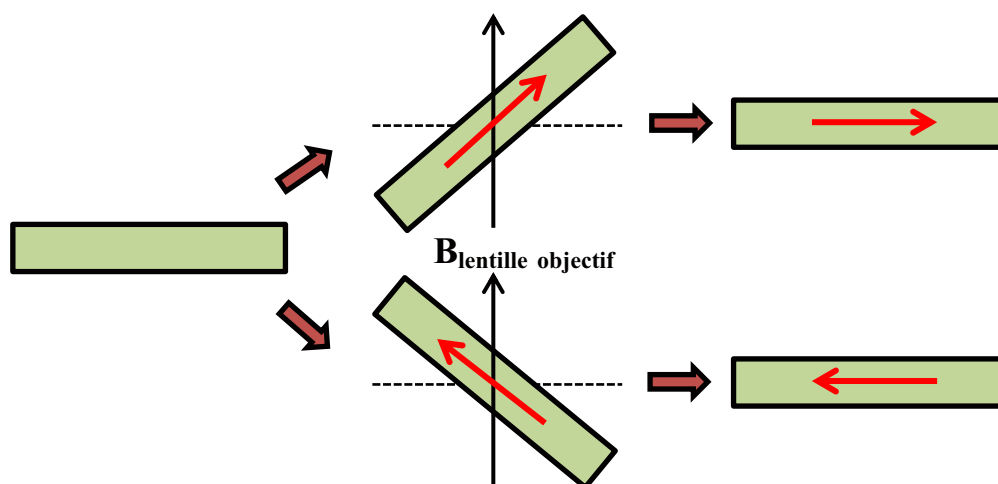


Figure 4.21 : Principe de la saturation magnétique dans le plan de l'échantillon en utilisant le champ magnétique de la lentille objectif. Selon l'inclinaison de l'échantillon, il est possible de choisir la direction de l'aimantation à la rémanence une fois que le champ magnétique de la lentille objectif est coupé et que l'échantillon est ramené à une inclinaison nulle.

#### 4. Particularités expérimentales de l'holographie électronique

L'holographie électronique off-axis ne peut pas être développée sur tous les microscopes électroniques en transmission, plusieurs conditions expérimentales doivent en effet être respectées.

- Il est nécessaire de travailler avec un faisceau électronique de grandes cohérences spatiale et temporelle. Seuls les microscopes équipés d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun - FEG) et notamment d'un canon FEG froid permettent d'augmenter notablement ces cohérences et le rapport signal/bruit des hologrammes.
- De plus, le microscope doit être pourvu d'un (ou de plusieurs) biprisme(s) de Möllenstedt.
- Enfin, dans le cas particulier des études locales de configuration magnétique, le microscope doit pouvoir fonctionner en mode dit « de Lorentz » pour lequel la lentille objectif est éteinte. En effet, les lentilles électromagnétiques du microscope produisent un champ magnétique. Or l'échantillon est inséré à proximité de la lentille objectif et interagit avec son champ magnétique axial de 1 à 3 Tesla. Il est donc nécessaire d'éteindre la lentille objectif et d'utiliser une autre lentille placée à plusieurs centimètres de l'échantillon.

Cette lentille, appelée lentille de Lorentz, se substitue à la lentille objectif en réalisant l'image mais avec une résolution spatiale amoindrie.

Le CEMES a acquis récemment un nouveau microscope électronique en transmission dédié aux études d'interférométrie électronique et de MET *in situ* (figure 4.22a). Ce microscope HF3300C développé par Hitachi présente plusieurs particularités qui en font une machine unique ouvrant de nouvelles perspectives. Il est équipé d'un canon d'émission de champ à froid permettant de créer des faisceaux de très fortes cohérences spatiale et temporelle et présente une très grande stabilité mécanique et électronique pour optimiser le rapport signal/bruit). De plus, un mode de Lorentz dédié avec un nouveau correcteur d'aberration a été développé : la résolution spatiale dans ce mode atteint désormais 0,5 nm contre 2 à 5 nm auparavant.

Enfin, il est possible d'insérer des porte-objets « encombrants » pour mener diverses études *in situ* (température, courant, champ magnétique local,...). Différents porte-objets ont donc été acquis pour réaliser des expérimentations *in situ* de divers types. Celui utilisé dans ce travail de thèse sur FeRh est un porte-objet permettant de modifier la température de l'échantillon entre -150°C et 250°C (figure 4.22b et 4.22c).

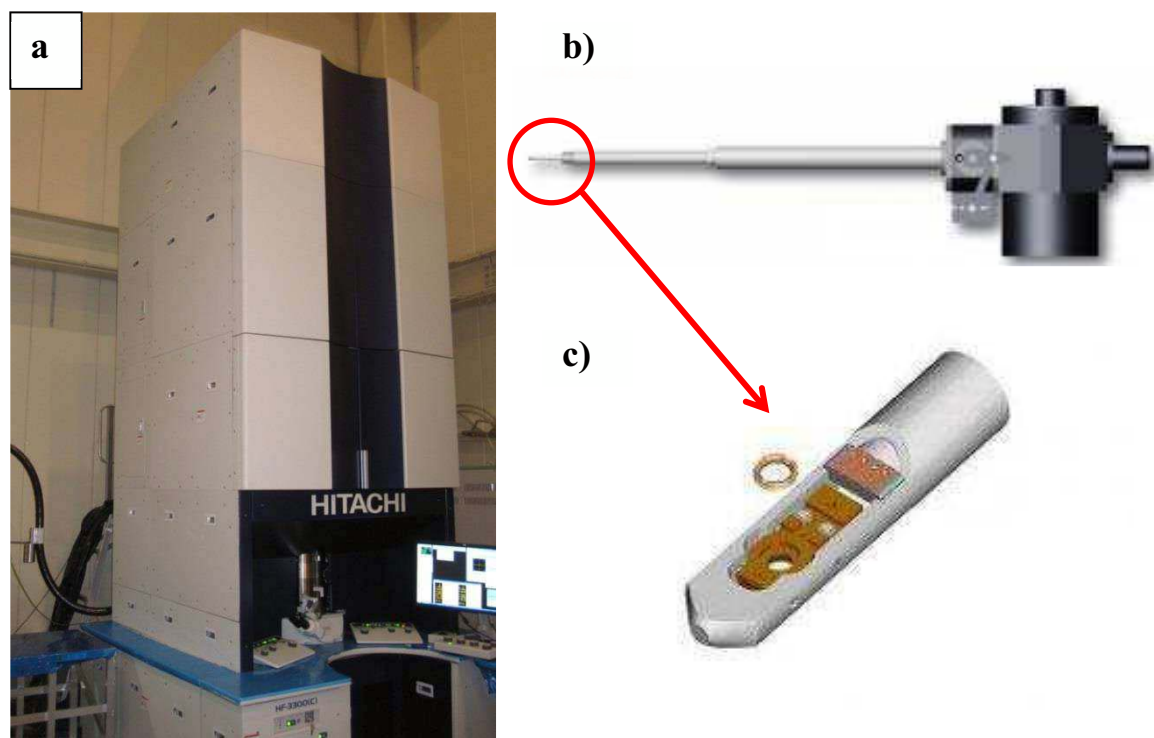


Figure 4.22 : (a) Microscope Hitachi HF3300 (I2TEM) dédié aux expériences interférométriques *in situ*. (b) Porte-objet Gatan HC3500 permettant de travailler à des températures comprises entre -150°C et +250°C et avec 4 contacts électriques. (c) Schéma de la tête du porte-objet où est placé l'échantillon. Cette partie contient la résistance chauffante, la connexion avec la partie froide et le thermocouple pour la mesure de température. Les 4 contacts électriques sont également visibles sur la partie supérieure.

#### IV.C.2.2 Observation d'une couche mince de FeRh par HE in situ

##### 1. Description de l'échantillon observé

L'échantillon étudié est extrait de la série 4. Il s'agit d'une couche mince de 50 nm épitaxiée sur MgO (001). La lame mince pour l'étude par HE a été préparée par FIB. Avant l'extraction et l'amincissement de la lame, une couche d'environ 150 nm d'encre puis une seconde couche de 250 nm de Pt sont déposées sur la surface du FeRh pour la protéger du faisceau d'ions. Puis la lame est amincie jusqu'à une épaisseur de 80 à 100 nm pour devenir transparente au faisceau d'électrons. La fin de l'amincissement est réalisée avec un faisceau de faible énergie pour minimiser l'irradiation sur les surfaces et diminuer autant que possible la couche amorphisée qui reste inévitable.

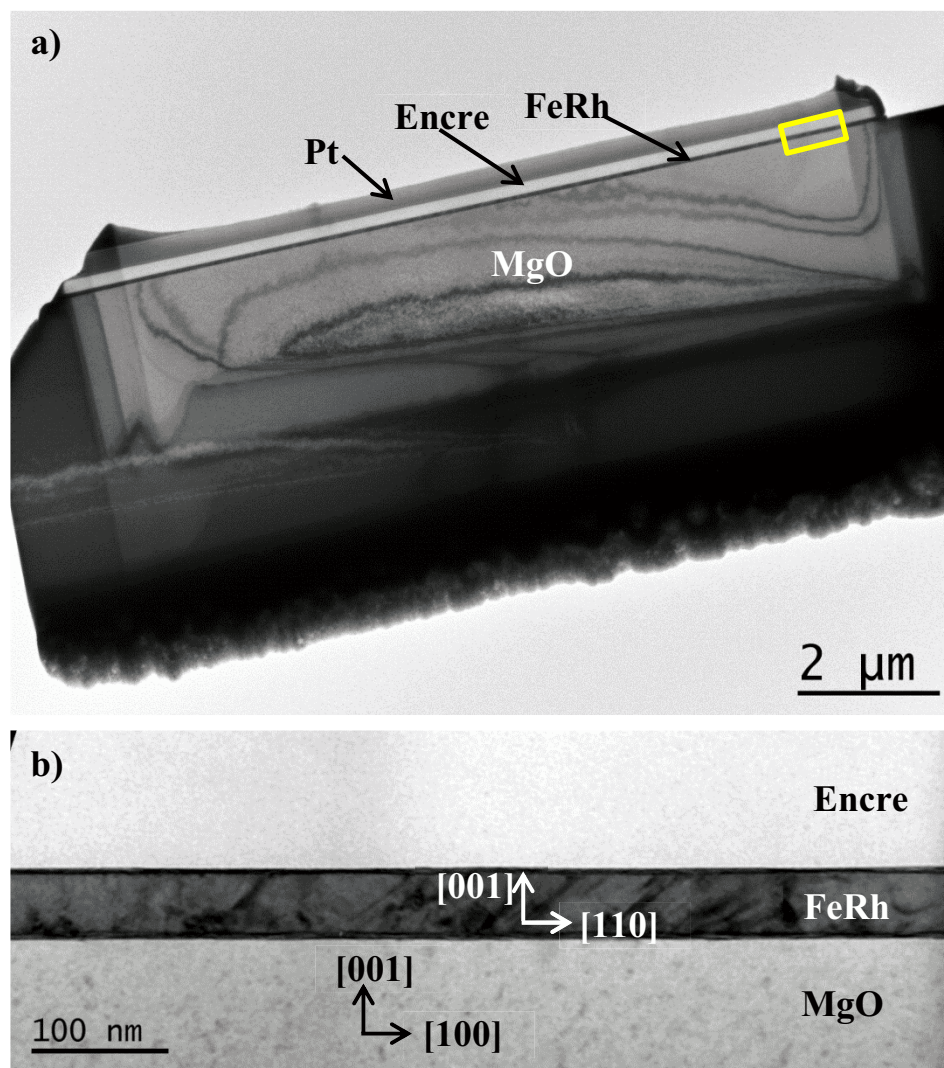


Figure 4.23 : (a) Image MET conventionnelle de la lame mince préparée par FIB, (b) Zone correspondant à l'intérieur du rectangle placé sur l'image (a). Les mesures par HE ont été effectuées sur cette zone de 690 nm x 250 nm.

La figure 4.23a présente une image MET de la préparation FIB. La zone choisie pour l'étude par HE est entourée par un rectangle et agrandie sur la figure 4.23b. La direction d'observation est l'axe de zone  $[-110]$  de FeRh, la direction  $[110]$  étant parallèle à l'interface avec le substrat de MgO (direction utilisée lors des mesures par VSM) et la direction perpendiculaire  $[001]$  étant la direction de croissance. Le champ de vue d'environ 700 nm permettra d'obtenir des résultats représentatifs sur l'ensemble de la couche. Des contrastes liés soit à des artefacts de préparation (bord droit de l'image), soit à la morphologie locale des couches de protections d'encre et de Pt seront utilisés pour réaligner précisément les images et obtenir des résultats sur une même zone en fonction de la température.

## 2. Méthodologie

### ▪ Mise en œuvre expérimentale

L'échantillon a été placé sur un porte-objet permettant de contrôler la température entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et  $+250^{\circ}\text{C}$ . Une tresse métallique en cuivre relie le porte-objet à un réservoir d'azote liquide situé à son extrémité pour appliquer des basses températures. Une résistance électrique sert à chauffer localement au niveau de l'objet et un thermocouple donne la température en temps réel. Tout le système est asservi par régulateur PID (Proportionnel Intégral Dérivé) et un logiciel manipulé directement par l'utilisateur.

Le microscope HF3300C est réglé avec une tension d'accélération de 300kV, en mode TL11 : la lentille objectif est coupée et remplacée par la 1<sup>ère</sup> lentille du correcteur d'aberration sphérique (lentille TL11) qui, placée plus loin, ne modifie pas les propriétés magnétiques de l'échantillon. Le correcteur d'aberration sphérique permet ensuite d'obtenir une résolution spatiale d'environ 0,5 nm dans ce mode Lorentz.

La tension des biprismes électrostatiques a été réglée de manière à avoir un interfrange de 0,9 nm.

L'échantillon est porté tout d'abord à une température de  $+125^{\circ}\text{C}$  pour le mettre dans l'état ferromagnétique. Cet état a été confirmé *in situ* sur l'image de phase lors du traitement en direct de l'hologramme.

L'échantillon est incliné de  $60^{\circ}$  (angle maximum d'inclinaison permis dans le microscope) avant d'y appliquer le champ magnétique maximum de la lentille objectif (environ 1 T). La composante de ce champ dans le plan de l'échantillon est alors de  $1\text{T} \cdot \sin 60^{\circ} = 0,866\text{ T}$ . Puis la lentille objectif est de nouveau éteinte avant de ramener l'échantillon à une inclinaison nulle. Cette méthode permet donc de saturer magnétiquement le film de FeRh parallèlement au plan de la couche selon la direction  $[110]$ .

Le film est dans l'état magnétique rémanent dont la valeur de l'aimantation correspond approximativement à la valeur à saturation. Une première série de 20 hologrammes est acquise pendant la décroissance en température jusqu'à -125°C avant d'enregistrer une seconde série de 35 hologrammes lors de la remontée en température jusqu'à +125°C. Une troisième série de 22 hologrammes a été obtenue en température décroissante jusqu'à -130°C mais après avoir saturé *in situ* la couche de FeRh à +125°C selon la direction opposée à la précédente.

Tous les hologrammes ont été acquis sur une même zone avec un temps d'exposition de 5s après stabilisation de la température. Pour chaque hologramme obtenu sur la zone d'intérêt, un hologramme de référence est enregistré aussitôt après dans le vide.

### ▪ Traitement des données

Les images de phase et d'amplitude ont été extraites des hologrammes en utilisant un masque circulaire dans la TF dont la taille permet d'obtenir une résolution spatiale de 1,8 nm.

Les images d'amplitude qui restent identiques quelle que soit la température appliquée à l'échantillon ont été réalignées automatiquement par une méthode de cross-corrélation. Ce réalignement a ensuite été appliqué sur les images de phase.

Les contributions électrostatique  $\phi_E$  et magnétique  $\phi_M$  au déphasage total, ont été séparées comme expliqué précédemment. Nous avons utilisé les images de phase obtenues à 125°C après avoir saturé l'aimantation dans le plan de la couche dans les 2 directions opposées :  $\phi_E$  reste identique alors que  $\phi_M$  change de signe.

La figure 4.24a présente l'image de phase magnétique obtenue à 125°C. Dans la suite, l'axe x sera la direction dans le plan de l'image parallèle à l'interface (direction [110] du FeRh) et l'axe y la direction parallèle à la direction de croissance (direction [001]). z est donc la direction parallèle au faisceau électronique perpendiculaire au plan de l'image).

L'extraction des données quantitatives a été effectuée selon les étapes suivantes :

- Une partie de la zone de la couche de FeRh est sélectionnée par l'utilisateur à l'aide d'un rectangle placé sur l'image dont les côtés sont parallèles aux directions x et y.
- A l'intérieur de ce rectangle, le profil selon la direction y (figure 4.24b) est moyenné le long de la direction x sur toute la longueur du rectangle.
- Un fit d'ordre 1 (linéaire) est calculé sur le profil moyenné (figure 4.24c) afin d'extraire précisément la pente moyenne de la courbe.



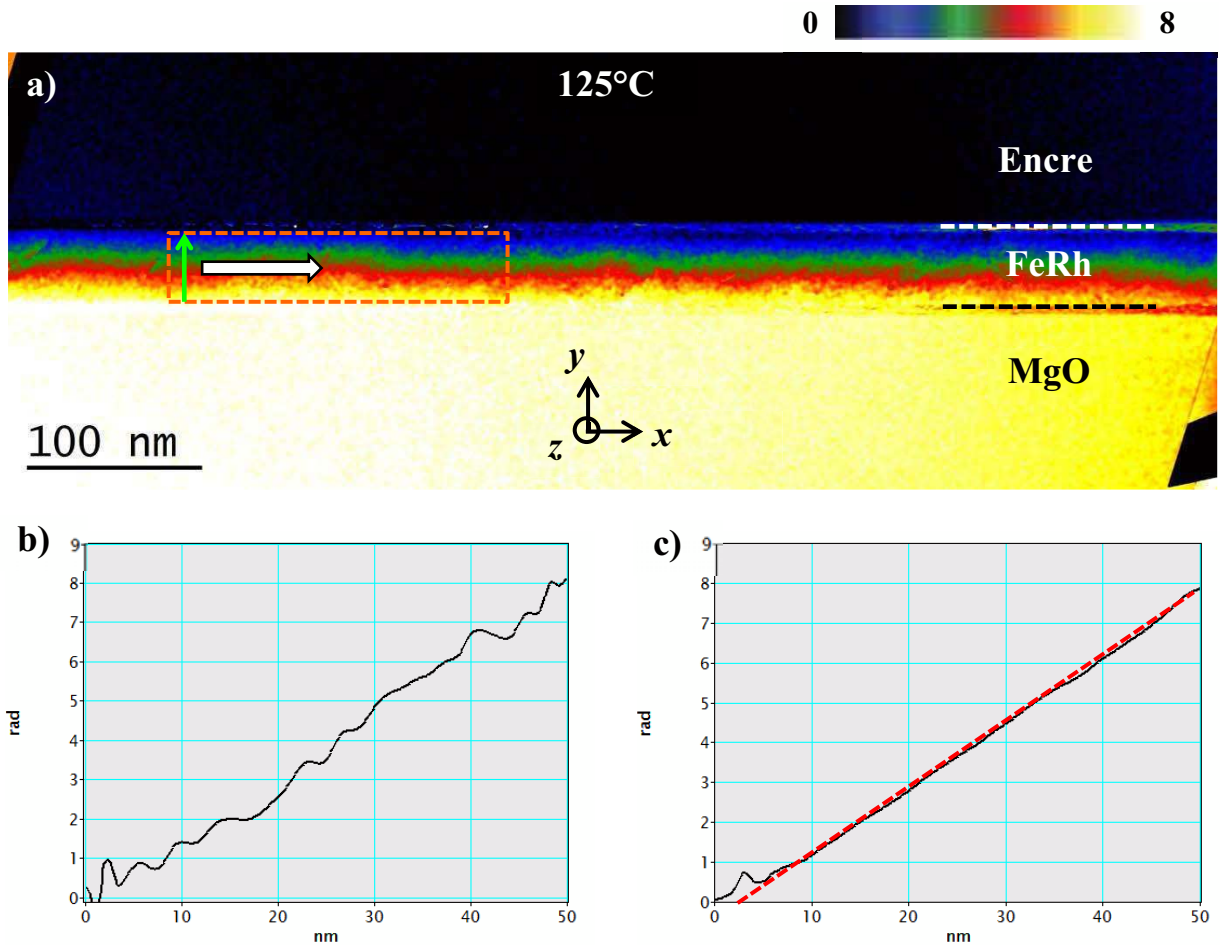


Figure 4.24 : (a) Image de phase magnétique obtenue à 125°C. La variation de la phase (de 0 à 8 rad) est contenue dans la couche de FeRh. Le rectangle orangé définit la zone mesurée. (b) Profil selon la direction  $y$  (flèche verte). (c) Profil moyenné le long de la direction  $x$ . Un fit linéaire (droite en pointillés rouge) permet d'en extraire la pente moyenne.

- Cette pente correspond à l'expression  $\frac{\partial \phi_M(\mathbf{R})}{\partial y} = -\frac{e}{\hbar} \int B_x(\mathbf{r}) dz$ ,  $B_x(\mathbf{r})$  étant la composante de l'induction (aimantation) selon la direction  $x$  parallèle à l'interface.
- En considérant une aimantation homogène le long du trajet électronique dans l'épaisseur  $t$  traversée de la lame mince,  $\int B_x(\mathbf{r}) dz = B_x(\mathbf{r}) \cdot t$ . Cependant, il est très difficile de déterminer l'épaisseur locale de manière précise (présence de couches amorphisées de quelques nanomètres par la préparation FIB, manque de résolution du FIB, irrégularités...). C'est pourquoi nous exprimerons les valeurs numériques à partir de l'expression  $\int B_x(\mathbf{r}) dz$ , c'est-à-dire en Tesla.nanomètre (T.nm).

- Les étapes précédentes ont été appliquées sur toutes les images de phase magnétique en fonction de la température : il est donc possible d'obtenir une courbe  $\int B_x(\mathbf{r})dz = f(T)$  avec  $T$  la température appliquée, ce qui équivaut à une courbe  $M(T)$  à ceci près que l'aimantation  $M$  est multipliée par l'épaisseur de la lame mince.

Il faut noter que les petites erreurs cumulées lors des réalignements, combinées à une résolution spatiale d'environ 2 nm après application du masque numérique, « épaississent » les fortes variations locales du signal à l'interface avec le substrat et à la surface de la couche. La pente du déphasage magnétique sur 3 à 4 nm à proximité des interfaces, fortement perturbée par ces artefacts, ne peut donc pas être analysée ce qui réduit l'épaisseur de la couche exploitable à environ 40 nm.

### 3. Résultats

#### ▪ Analyse de la phase magnétique à +125°C (état FM)

Reprenons l'image de phase magnétique obtenue à la rémanence à +125°C (figure 4.25a) après avoir saturé magnétiquement l'échantillon à l'aide de la méthode décrite précédemment. L'état ferromagnétique est clairement identifié par l'apparition d'un déphasage au sein de la couche de FeRh. Les lignes d'induction correspondent aux isophases : le cosinus de l'image de phase (amplifiée d'un facteur 5) sur la figure 4.25b montre clairement la position des lignes d'induction parallèle à la direction  $x$  indiquant que l'aimantation est couchée dans le plan de la couche. Comme précisé un peu plus haut, 3 à 4 nm de la couche à proximité de l'interface et de la surface sont perturbés par les artefacts liés au traitement des images.

Le profil du déphasage à travers la couche de FeRh (i.e. parallèle à la direction  $y$ ) moyenné sur 10 nm dans la direction  $x$  est donné figure 4.25c. Les plateaux dans les zones de l'encre et du substrat de MgO indiquent qu'il n'y a pas d'induction magnétique. La zone de la couche FeRh montre une variation linéaire traduisant une induction répartie de manière homogène du substrat à la couche d'encre. Le signe de la pente donne le sens de l'aimantation : de gauche à droite (comme indiqué par la flèche blanche sur la figure 4.25a). Ce profil est identique en tout point de l'axe  $x$  et prouve que l'aimantation est homogène tout le long de la couche sur la zone observée.

La valeur moyenne de la pente dans le FeRh (prise sur une largeur de 650 nm) est de  $0,163 \pm 0,01 \text{ rad.nm}^{-1}$ , ce qui correspond à une induction intégrée de  $107 \pm 6 \text{ T.nm}$ . La valeur totale du déphasage est de 7,7 rad, ce qui correspond à une épaisseur « magnétique » dans la direction  $y$  de  $47,5 \pm 3 \text{ nm}$ .

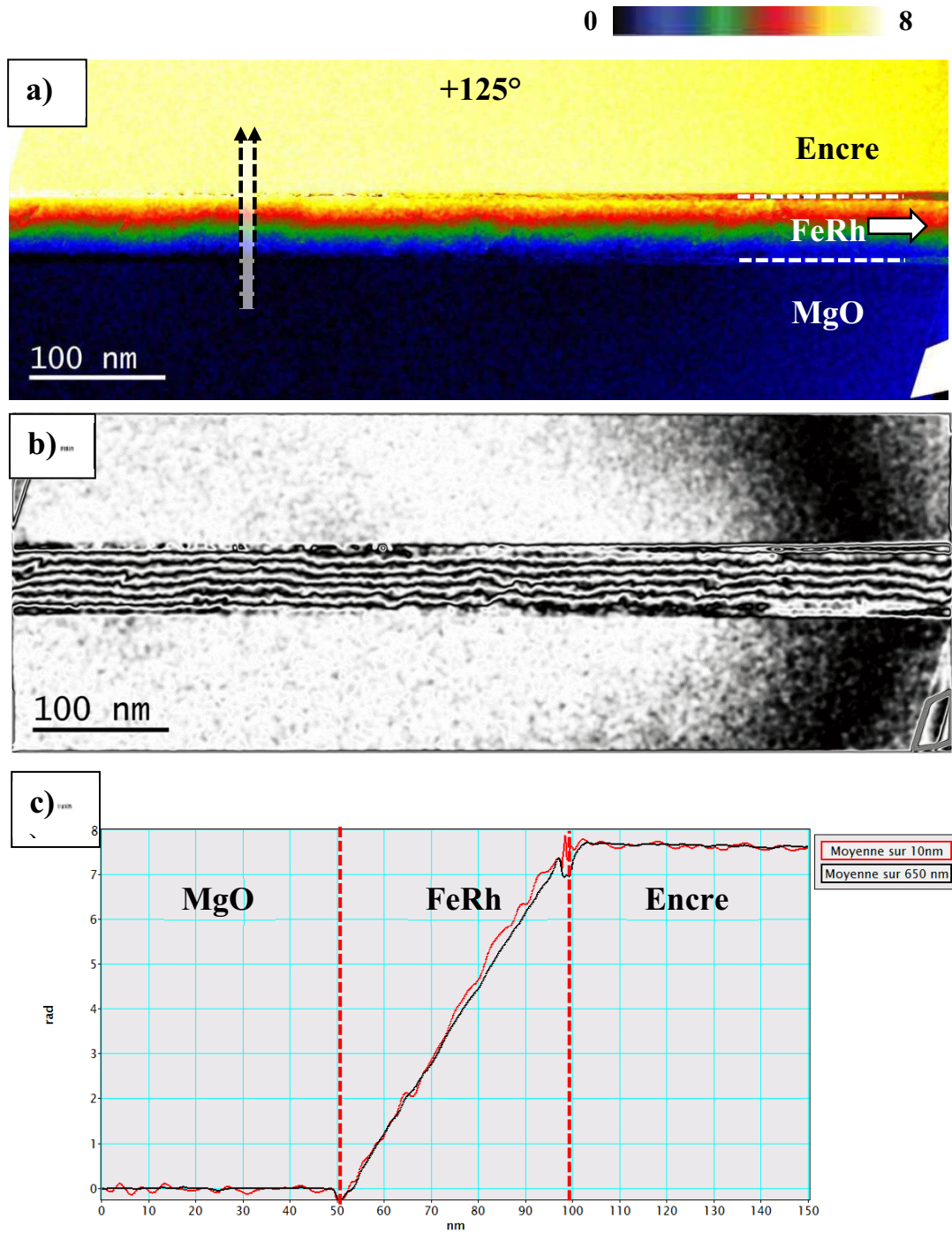


Figure 4.25 : (a) Image de phase magnétique obtenue à +125°C. (b) Cosinus de l'image en (a) avec un facteur multiplicatif de 5 : les lignes d'induction sont confinées dans la couche de FeRh et parallèles au plan du film. (c) Profils du déphasage parallèlement à la direction y selon la zone indiquée en (a) (moyenne sur 10 nm) et selon la quasi-totalité de la couche (moyenne sur 650 nm).



En considérant que l'induction est homogène dans l'épaisseur de la lame, et équivalente à l'aimantation (pas d'autre contribution à l'induction), cette valeur est égale à l'aimantation du FeRh multipliée par l'épaisseur  $t$  de la lame. Cette épaisseur est environ de  $90 \pm 5$  nm. On en déduit donc une aimantation de  $1,2 \pm 0,13$  T, soit  $955 \pm 103$  emu.cm<sup>-3</sup>. Cette valeur est cohérente avec l'aimantation à saturation du FeRh dans l'état ferromagnétique mesurée dans plusieurs études. Cependant, elle est supérieure à celle obtenue par VSM sur cette même couche à 400K, soit 127°C (cf chapitre IV §IV.C.1) malgré le fort champ extérieur appliqué (2 à 5T) : les valeurs obtenues sont comprises entre 725 et 800 emu.cm<sup>-3</sup>. L'hypothèse est que l'aimantation mesurée par VSM jusqu'à 400K n'a certainement pas atteint sa valeur maximale, autrement dit la transition magnétique n'est pas complète. Le cycle  $M(T)$  est décalé vers les basses températures par l'amincissement nécessaire de la couche pour l'observation par microscopie électronique : on atteint plus tôt la valeur maximale de cette aimantation.

▪ **Analyse de la phase magnétique à -120°C (état AFM)**

La figure 4.26a présente l'image de phase magnétique sur la même zone obtenue à une température de -120°C. L'analyse du déphasage montre qu'il reste une aimantation parallèle à l'interface. Néanmoins son amplitude est bien plus faible que précédemment : la pente moyenne du déphasage dans le FeRh prise sur une largeur de 650 nm est de  $0,038 \pm 0,015$  rad.nm<sup>-1</sup> soit une induction intégrée moyenne de  $25 \pm 10$  T.nm, pour une aimantation de  $0,28 \pm 0,13$  T ( $223 \pm 103$  emu.cm<sup>-3</sup>) compte-tenu de l'incertitude sur l'épaisseur de la lame mince. De plus, de nombreuses inhomogénéités sont visibles dans cette aimantation. La distribution de ces inhomogénéités est à comparer avec celle des contrastes sur l'image MET conventionnelle (figure 4.26b) : ces variations d'aimantation semblent corrélées aux variations structurales ponctuelles du FeRh. La figure 4.26c montre 3 profils du déphasage, tous moyennés sur 10 nm mais pris à différentes positions comme indiqué sur la figure 4.26a. Le profil 1 possède une pente linéaire et homogène du substrat à la couche d'encre (surface de la couche avant la préparation par FIB). Le profil 2 montre un déphasage constant sur les 20 premiers nanomètres à partir du substrat (et donc une induction nulle), puis une première pente sur les 20 suivants avant une pente plus importante sur les 10 derniers nanomètres. Le profil 3 est encore différent : une pente apparaît sur les 28 premiers nanomètres avant un plateau sur les 12 suivants et une pente plus importante sur les 10 derniers. L'aimantation n'est donc pas constante dans l'épaisseur du film et ses variations sont très différentes d'un endroit à l'autre de la couche.

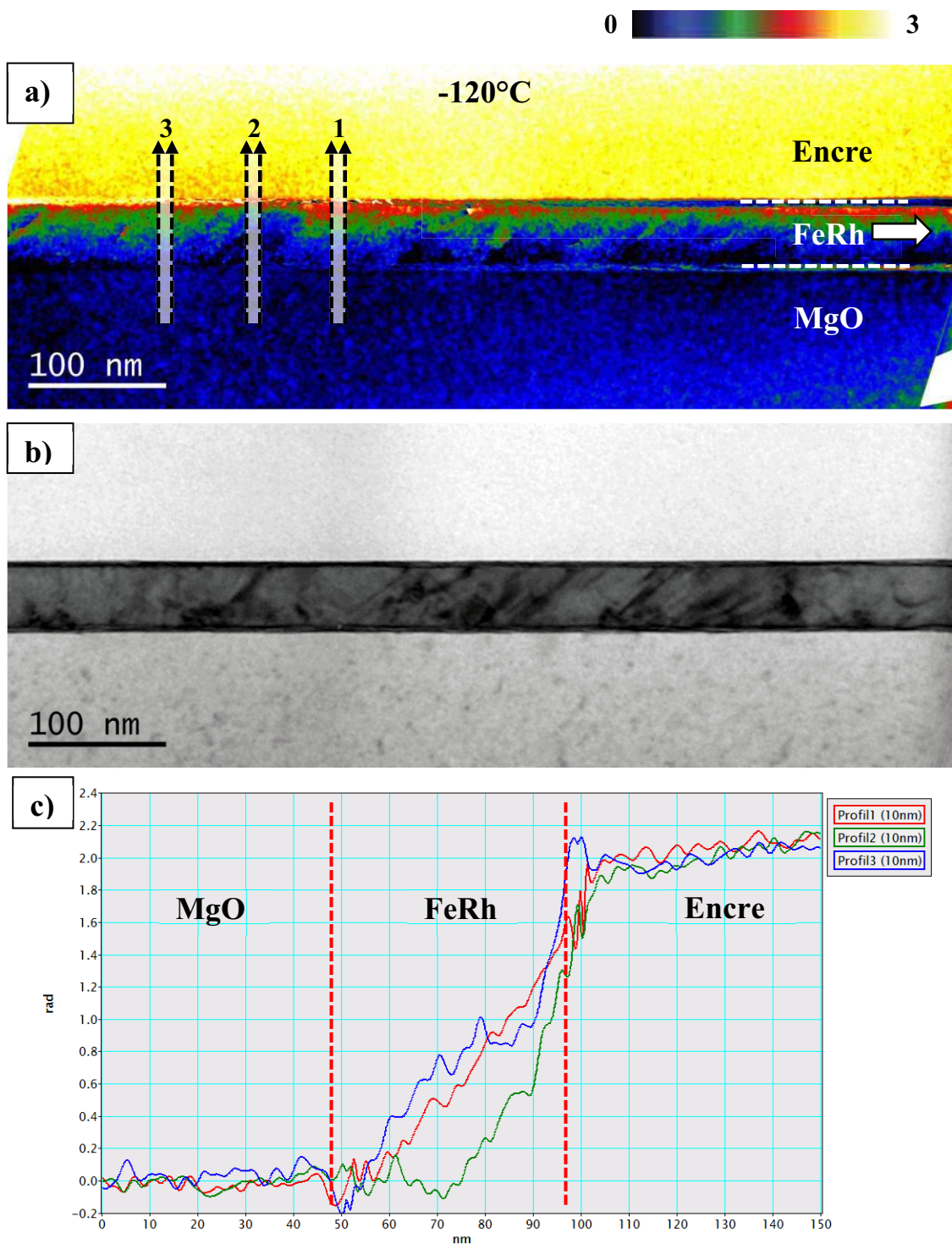


Figure 4.26 : (a) Image de phase magnétique obtenue à  $-120^{\circ}\text{C}$ . (b) Image de la même zone en microscopie conventionnelle où sont visibles les contrastes montrant des variations locales des propriétés structurales. (c) Profils du déphasage parallèlement à la direction y selon les 3 zones indiquées en (a) (moyenne sur 10).

#### ▪ Taux de transition FM/AFM

Définissons le taux de transition comme étant égal à  $(M_{HT}-M_{BT})/M_{HT}$  où  $M_{HT}$  est l'aimantation à haute température (état FM) et  $M_{BT}$  l'aimantation résiduelle à basse température (état AFM). Ce taux est de  $76\pm 11\%$  d'après les mesures extraites des phases magnétiques. L'aimantation résiduelle  $M_{BT}$  peut avoir 2 origines différentes :

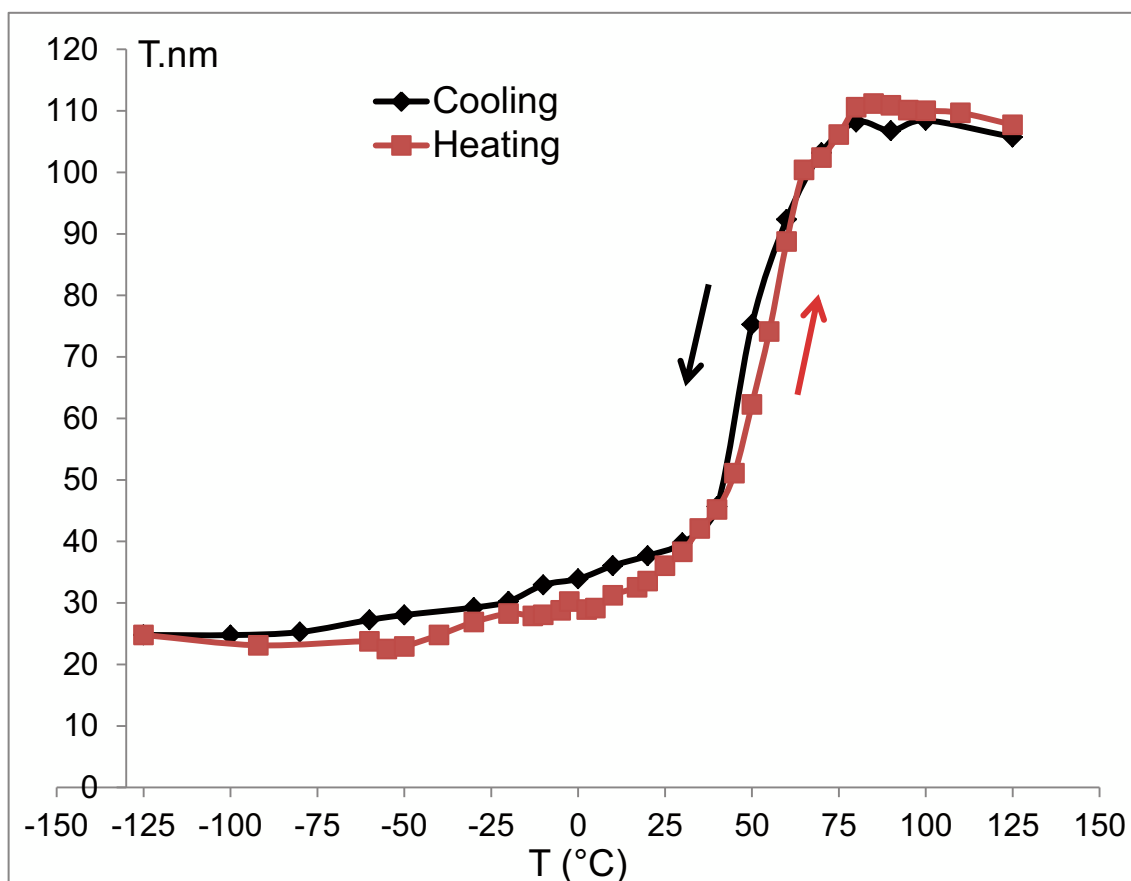
- La transition FM/AFM n'est jamais complète : il existe toujours une partie de la couche de FeRh qui reste ferromagnétique. Les diverses études avancent plusieurs causes possibles : les variations structurales et chimiques à l'interface avec le substrat (rupture de symétrie, dislocations, diffusion de Mg dans le FeRh,...), quelques grains qui conservent une phase  $\alpha'$ , présence de défauts comme les précipités  $\gamma$  ou les joints de grain que nous avons mis en évidence. Dans notre cas, le taux de transition calculé à partir des mesures macroscopiques par VSM est d'environ 82% à 86% en fonction du champ extérieur appliqué.
- L'effet de la préparation de la lame mince par FIB, en particulier l'amorphisation des surfaces sur quelques nanomètres, même à basse énergie. L'ordre de la structure B2 étant détruit, le FeRh amorphe conserve un état ferromagnétique quelle que soit la température. Pour une épaisseur totale de la lame mince estimée à  $90\pm 5$  nm, et compte-tenu des incertitudes sur les mesures d'aimantation, nous obtenons un taux de conversion de  $85\pm 13\%$  en retirant la contribution des couches amorphisées estimée à 10 nm au total (5 nm sur chaque surface). Ce taux s'accroît bien entendu si l'épaisseur d'amorphe est plus importante.

La conclusion de cette analyse est que le taux de transition obtenu par HE est très proche de celui mesuré macroscopiquement malgré la préparation de la lame mince, étape indispensable pour l'observation par microscopie électronique.

#### ▪ Cycles en fonction de la température

Ces mesures d'induction intégrée ont été répétées sur les images de phases acquises en fonction de la température, que ce soit à température décroissante (cooling) ou à température croissante (heating). La figure 4.27 présente la courbe  $\int B_x(\mathbf{r})dz = f(T)$  pour  $-120^\circ\text{C} < T < +125^\circ\text{C}$ . L'échantillon a d'abord été saturé magnétiquement à  $+125^\circ\text{C}$  avec un champ appliqué de gauche à droite par rapport à l'image. Puis la température a diminué jusqu'à  $-120^\circ\text{C}$  avant de remonter à  $+125^\circ\text{C}$ .

L'induction intégrée a été calculée sur un rectangle de dimension  $x=650$  nm et  $y=44$  nm, c'est-à-dire sur quasiment toute la couche de FeRh de la zone observable (hors interfaces). Les barres d'erreur sont absentes pour plus de visibilité mais elles sont comprises entre 6 et 10 T.nm en chaque point.



**Figure 4.27 :** Induction intégrée en fonction de la température. Les valeurs de l'induction intégrée ont été obtenues à l'état rémanent à partir de la pente du déphasage sur l'épaisseur de la couche de FeRh et en moyennant le signal sur une longueur de 650 nm.

L'évolution de l'aimantation en fonction de la température est assez semblable à celle obtenue par VSM. En température décroissante, on observe une décroissance assez abrupte à partir de 75°C après un plateau aux alentours de 107 T.nm. Puis à environ 30°C, on atteint un nouveau plateau à 25 à 30 T.nm. Cette évolution s'inverse en température croissante : une augmentation abrupte de l'aimantation intervient à partir d'environ 45°C avant le plateau indiquant l'état ferromagnétique de 105 à 110 T.nm à partir de 80°C. Nous obtenons ainsi un cycle parfaitement réversible où les états FM et AFM sont bien marqués.

Nous avons défini comme température de transition  $T_T$ , celle qui correspond à une induction intégrée de 70 T.nm, soit  $T_T = 50^\circ\text{C}$  avec une ouverture ( $\Delta T$ ) quasiment nulle.  $T_T$  et  $\Delta T$  mesurées par HE sont plus faibles que celles obtenues par VSM :  $T_T = 83^\circ\text{C}$  avec  $\Delta T = 37^\circ\text{C}$  à 20 kOe et  $T_T = 73^\circ\text{C}$  avec  $\Delta T = 35^\circ\text{C}$  à 50 kOe. Or, aucun champ magnétique n'est appliqué en HE (observation à l'état rémanent), ce qui aurait tendance à décaler la transition vers les hautes températures et renforcer ces écarts. Les différences peuvent être expliquées par le fait que nous étudions une lame mince à l'état rémanent et non une couche de FeRh en pleine plaque sous champ appliqué, mais aussi par la présence des artefacts de préparation, notamment les couches amorphes en surface qui restent ferromagnétiques et qui peuvent influencer la transition par couplage magnétique. Ce même cycle peut être retracé pour différentes zones de la couche FeRh comme présenté sur la figure 4.28. On peut ainsi observer une variation de  $T_T$  ainsi que de la forme du cycle comme des transitions FM/AFM plus abruptes (position 2). Cela montre que la transition n'est pas homogène dans la couche de FeRh.

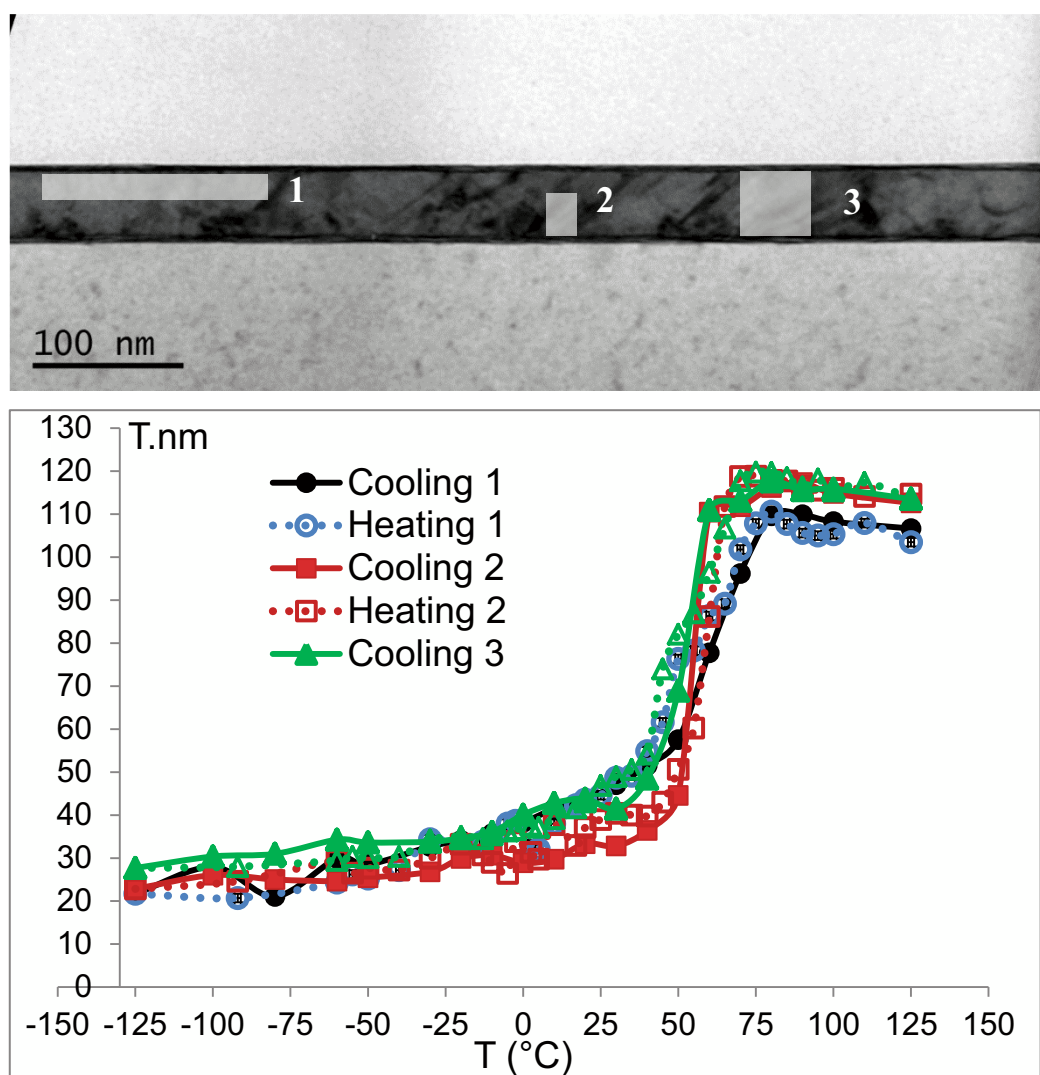


Figure 4.28 : Induction intégrée en fonction de la température pour différentes zones sélectionnées dans la couche de FeRh

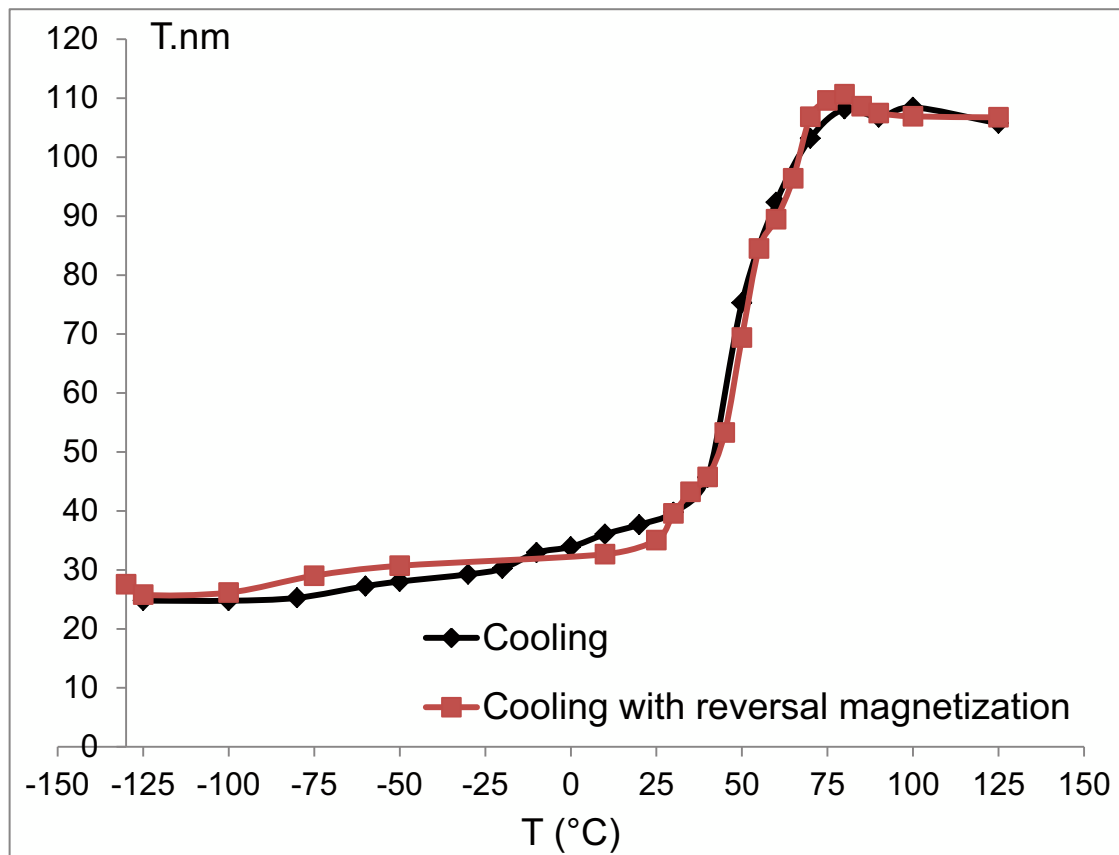


Figure 4.29 : Induction intégrée en fonction de la diminution de la température pour des saturations magnétiques initiales opposées. Les valeurs de l'induction intégrée ont été obtenues à l'état rémanent à partir de la pente du déphasage sur l'épaisseur de la couche de FeRh et en moyennant le signal sur une longueur de 650 nm.

Une série d'hologrammes a été enregistrée pour une température décroissante mais avec une aimantation initiale opposée à la précédente (de droite à gauche). On n'observe pas d'effet lié à la direction de l'aimantation initiale (figure 4.29).

#### ▪ Evolution de la température de transition à l'intérieur de la couche FeRh

La figure 4.30 présente l'évolution de  $T_T$  en fonction de la position dans l'épaisseur de la couche de FeRh (axe  $z$ ).  $T_T$  est toujours fixée pour une induction intégrée de 70 T.nm. Le film a été divisé en couches parallèles à l'interface de 4 nm d'épaisseur et de longueur égale à 650 nm. Le rectangle qui sert à définir la zone étudiée est déplacé selon la direction  $y$  avec un pas de 1 nm avant de recommencer la mesure. Puis la température de transition finale est calculée en prenant la moyenne des mesures sur un même point (4 mesures par points). Le substrat de MgO est à gauche de la courbe et la couche d'encre à droite.



La courbe représente 44 nm d'épaisseur de FeRh, les 3 premiers nanomètres à chaque interface étant exclus pour éviter les artefacts décrits précédemment. Ce profil est très intéressant car il montre une évolution de  $T_T$  en fonction de la position dans la couche :  $T_T$  est plus faible proche des interfaces qu'au cœur de la couche avec une différence pouvant atteindre plus de 50°C. Le cœur de la couche présente sur une largeur d'environ 28 nm un plateau pour  $T_T$  d'environ  $59 \pm 2^\circ\text{C}$ . La décroissance vers le substrat de MgO jusqu'à  $16^\circ\text{C}$  se fait sur une largeur de 6 nm. De même,  $T_T$  décroît vers l'autre interface jusqu'à  $6^\circ\text{C}$  sur une distance de 10 nm. L'effet des surfaces/interfaces est donc très présent sur le mécanisme de transition FM/AFM.

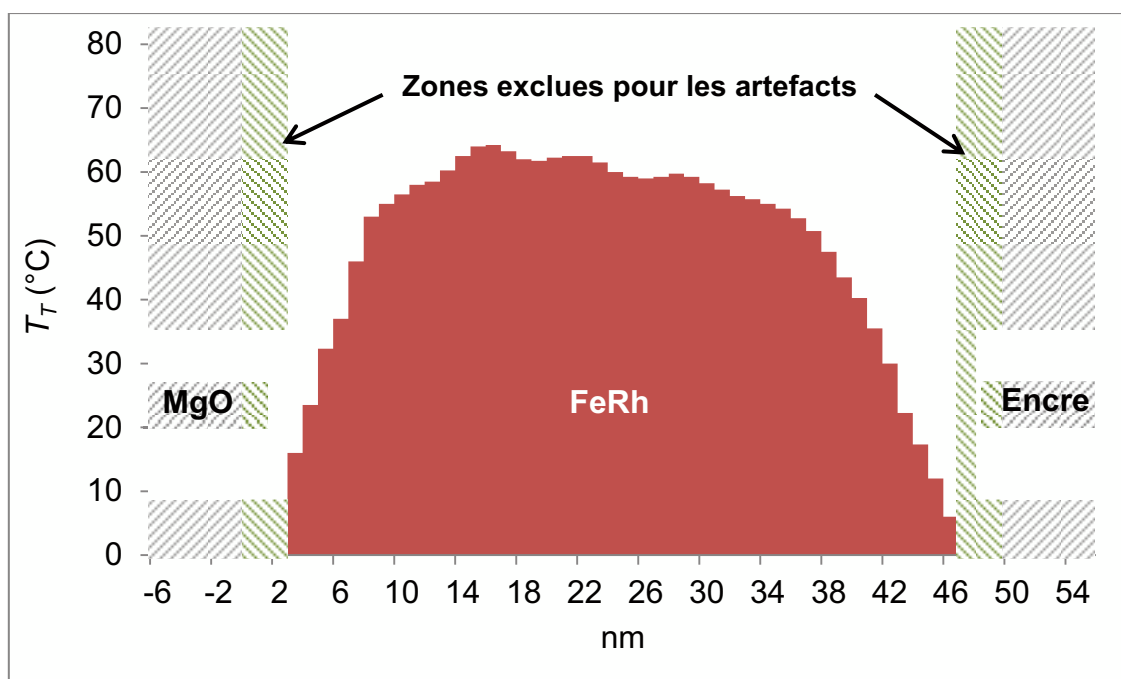


Figure 4.30 : Variation de la température de transition en fonction de la position dans l'épaisseur de la couche de FeRh (direction y). La mesure en chaque point de y a été obtenue en moyennant sur une largeur de 650 nm le long de la direction x.

Nous avons répété ce type de mesure en se déplaçant selon la direction x afin d'étudier l'homogénéité de la transition le long de la couche. Le rectangle utilisé pour l'analyse fait une hauteur de 44 nm (épaisseur de la couche de FeRh) et une largeur de 10 nm suffisante pour moyennner le signal et obtenir une valeur précise de  $T_T$ . Ce rectangle est déplacé tous les 2 nm ce qui permet de faire une moyenne de 5 mesures en chaque point de la courbe. Le résultat est donné figure 4.31.

L'amplitude de variation de  $T_T$  est de  $30^\circ\text{C}$ . En comparant avec la microstructure observée sur l'image MET de la zone analysée placée en bas du graphique, on ne trouve pas de correspondances claires entre ces contrastes et les extrema de la courbe.

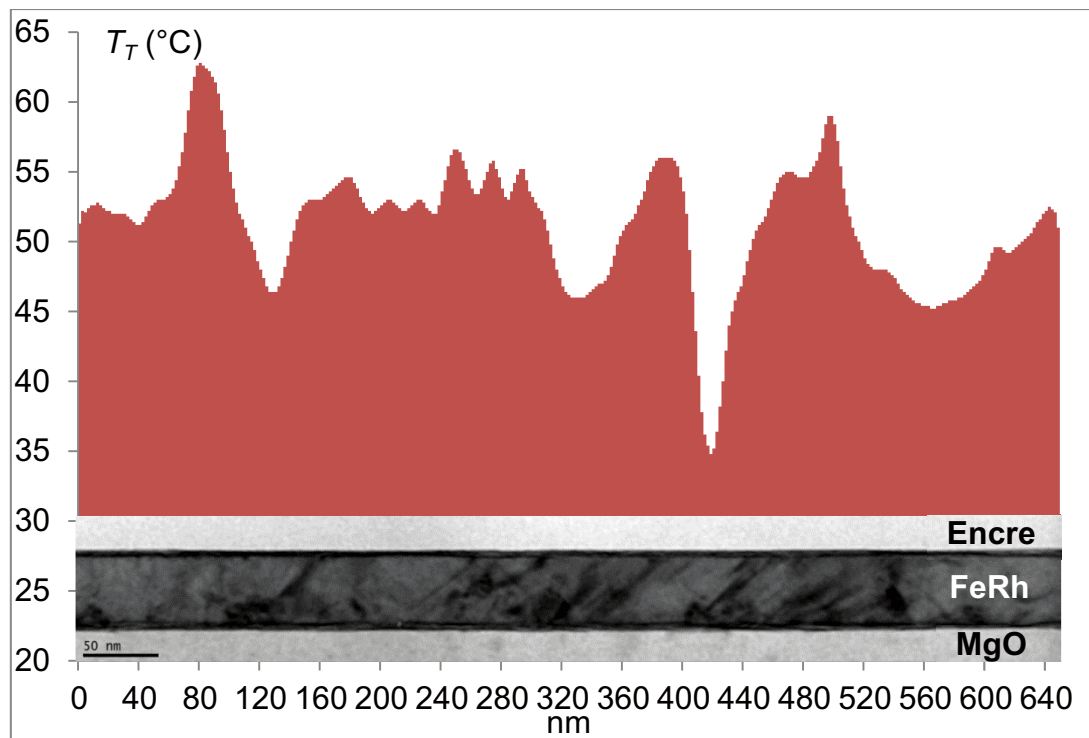


Figure 4.31 : Variation de la température de transition en fonction de la position le long de la couche de FeRh (direction  $x$ ). La mesure en chaque point de  $x$  a été obtenue en moyennant sur une largeur de 10 nm le long de la direction  $x$  et en calculant la pente sur toute une épaisseur de 44 nm de la couche pour exclure les artefacts dus aux bords.

#### ▪ Conclusion

Grâce à cette expérience d'holographie électronique, nous avons donc pu observer la transition AFM/FM à une échelle très locale dans une lame mince et ceci depuis l'interface avec le substrat jusqu'à la surface de la couche. Il s'agit, à notre connaissance, de la seule expérience d'imagerie effectuée sur une section transverse. Les valeurs obtenues pour la transition restent voisines de celles mesurées en VSM et il est remarquable de pouvoir obtenir localement un cycle de transition FM/AFM à partir de cartographies magnétiques acquises par HE. Notre étude a clairement mis en évidence des variations de  $T_T$  d'une région à l'autre de la couche FeRh, et en particulier au voisinage des interfaces, dont le rôle avait déjà été supposé dans différentes études. Des variations le long de la couche ont également été révélées mais il n'a pas été possible de les relier directement à la microstructure. Enfin, une analyse plus poussée des hologrammes devrait permettre d'obtenir de nouvelles informations sur les mécanismes de la transition.





- [1] J. P. Ayoub, C. Gatel, C. Roucau, et M. J. Casanove, « Structure and chemical order in FeRh nanolayers epitaxially grown on MgO(0 0 1) », *J. Cryst. Growth*, vol. 314, n° 1, p. 336-340, janv. 2011.
- [2] Y. Ohtani et I. Hatakeyama, « Antiferro-ferromagnetic transition and microstructural properties in a sputter deposited FeRh thin film system », *J. Appl. Phys.*, vol. 74, n° 5, p. 3328-3332, sept. 1993.
- [3] J. van Driel, R. Coehoorn, G. J. Strijkers, E. Brück, et F. R. de Boer, « Compositional dependence of the giant magnetoresistance in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x$  thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 85, n° 2, p. 1026-1036, janv. 1999.
- [4] J. Cao, N. T. Nam, S. Inoue, H. Y. Y. Ko, N. N. Phuoc, et T. Suzuki, « Magnetization behaviors for FeRh single crystal thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 07F501, janv. 2008.
- [5] D. W. Cooke, F. Hellman, C. Baldasseroni, C. Bordel, S. Moyerman, et E. E. Fullerton, « Thermodynamic Measurements of Fe-Rh Alloys », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, n° 25, p. 255901, déc. 2012.
- [6] M. Takahashi et R. Oshima, « Stress Induced Phase Transition of Iron-Rhodium Alloys », *J. Phys. IV*, vol. 05, n° C8, p. C8-491-C8-496, déc. 1995.
- [7] Y. Ding, D. A. Arena, J. Dvorak, M. Ali, C. J. Kinane, C. H. Marrows, B. J. Hickey, et L. H. Lewis, « Bulk and near-surface magnetic properties of FeRh thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 07B515, févr. 2008.
- [8] M. McLaren, « Transmission Electron Microscope Characterisation of Iron-Rhodium Epilayers », University of Leeds, Institute for Materials Research, School of Chemical and Process Engineering, 2014.
- [9] C. Baldasseroni, C. Bordel, A. X. Gray, A. M. Kaiser, F. Kronast, J. Herrero-Albillos, C. M. Schneider, C. S. Fadley, et F. Hellman, « Temperature-driven nucleation of ferromagnetic domains in FeRh thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, n° 26, p. 262401, juin 2012.
- [10] C. Baldasseroni, G. K. Pálsson, C. Bordel, S. Valencia, A. A. Unal, F. Kronast, S. Nemsak, C. S. Fadley, J. A. Borchers, B. B. Maranville, et F. Hellman, « Effect of capping material on interfacial ferromagnetism in FeRh thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 115, n° 4, p. 043919, janv. 2014.
- [11] S. O. Mariager, L. L. Guyader, M. Buzzi, G. Ingold, et C. Quitmann, « Imaging the antiferromagnetic to ferromagnetic first order phase transition of FeRh », *ArXiv13014164 Cond-Mat*, janv. 2013.
- [12] A. Tonomura, « Applications of electron holography », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 59, n° 3, p. 639-669, juill. 1987.
- [13] A. Tonomura, *Electron Holography*, 2nd, enlarged ed. 1999 edition. Berlin ; New York: Springer, 1999.
- [14] W. Ehrenberg et R. E. Siday, « The Refractive Index in Electron Optics and the Principles of Dynamics », *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 62, n° 1, p. 8-21, janv. 1949.
- [15] Y. Aharonov et D. Bohm, « Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory », *Phys. Rev.*, vol. 115, n° 3, p. 485-491, août 1959.
- [16] Y. Aharonov et D. Bohm, « Further Considerations on Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory », *Phys. Rev.*, vol. 123, n° 4, p. 1511-1524, août 1961.
- [17] R. E. Dunin-Borkowski, T. Kasama, A. Wei, S. L. Tripp, M. J. Hÿtch, E. Snoeck, R. J. Harrison, et A. Putnis, « Off-axis electron holography of magnetic nanowires and chains, rings, and planar arrays of magnetic nanoparticles », *Microsc. Res. Tech.*, vol. 64, n° 5-6, p. 390-402, août 2004.
- [18] P. A. Midgley et R. E. Dunin-Borkowski, « Electron tomography and holography in materials science », *Nat. Mater.*, vol. 8, n° 4, p. 271-280, avr. 2009.
- [19] E. Snoeck, C. Gatel, L. M. Lacroix, T. Blon, S. Lachaize, J. Carrey, M. Respaud, et B. Chaudret, « Magnetic Configurations of 30 nm Iron Nanocubes Studied by Electron Holography », *Nano Lett.*, vol. 8, n° 12, p. 4293-4298, déc. 2008.

- [20] C. Gatel, A. Lubk, G. Pozzi, E. Snoeck, et M. Hÿtch, « Counting Elementary Charges on Nanoparticles by Electron Holography », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, n° 2, p. 025501, juill. 2013.

# CHAPITRE V : Structure et morphologie de nanoparticules de FeRh

---



Alors que différentes nanoparticules magnétiques ont été particulièrement étudiées, c'est le cas par exemple des nanoparticules CoPt (voir l'article de revue de P. Andreazza *et al.* [1]) ou encore de FePt [2], [3] et FePd [4], il existe très peu d'études sur les nanoparticules de FeRh.

Plusieurs auteurs ont observé, après recuit à haute température, une transition magnétique incomplète, avec persistance d'un état ferromagnétique à l'ambiante dans des nanoparticules de FeRh synthétisées par voie chimique [5], [6], [7], [8]. Jia *et al.* [5] ont fait remarquer que les nanoparticules, qui ont une taille de 4-5 nm avant recuit, mesurent plutôt dans les 20 nm lorsqu'elles présentent la transition magnétique. Les nanoparticules élaborées par voies chimiques ont en effet une forte tendance à la coalescence lors des recuits. Il demeure cependant clairement un effet de taille, comparable à l'effet prédit pour des films minces [9] et effectivement observé [10]. Dans des nanoparticules de 3-4 nm élaborées par vaporisation laser et incluses dans une matrice de carbone pour prévenir de la coalescence durant le recuit, Hillion *et al.* [11] ont mis en évidence la persistance de l'ordre FM en dessous de 3K.

Nous avons fait le choix d'élaborer nos nanoparticules par pulvérisation cathodique dans un bâti ultravide, en les incluant dans une matrice d'alumine amorphe afin de prévenir de leur coalescence. Le substrat utilisé se présente sous la forme d'un cube de NaCl de facettes (100) que nous avons dû cliver. L'avantage de ce type de substrat est qu'il peut être dissous dans de l'eau distillée après dépôt. Il a tout d'abord été recouvert d'environ 5 nm d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) amorphe déposée à température ambiante (sans  $\text{O}_2$ ) sous flux d'argon et en mode RF. Le FeRh a ensuite été déposé à différentes températures en co-dépôt ou de manière séquentielle (dépôt du fer puis du rhodium) pour obtenir des épaisseurs nominales de 3 ou 1,5 nm. Nous avons utilisé les mêmes courants que ceux des films minces qui ont transité, soit 20 mA pour le Rh et 35 mA pour le Fe, afin de nous approcher de la composition équiatomique. Les nanoparticules ont ensuite été recouvertes par une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  après une descente lente à la température ambiante. Les nanoparticules ont été piégées dans une matrice d'alumine afin de pouvoir étudier des particules isolées.

L'analyse des distributions de taille des nanoparticules a été faite avec l'aide des logiciels ImageJ et DigitalMicrograph. Cependant, le seuillage réalisé par ces logiciels étant rarement satisfaisant (on observait des doubles distributions qui n'avaient pas été remarquées ni sur les images MET ni avec le comptage manuel), une pré-analyse manuelle a été effectuée (repérage des nanoparticules, tracé de leurs diamètres).

## V.1 Croissance de nanoparticules : généralités

### V.1.1 Processus de la croissance

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II §II.3, pendant la croissance des nanoparticules, la taille des germes augmente par différents mécanismes de croissance. Les atomes peuvent soit se condenser sur un germe stable, soit diffuser sur la surface et s'accrocher aux germes stables. On parle de croissance directe. Il y a ensuite la croissance indirecte caractérisée par le mûrissement d'Ostwald et la coalescence. Le mûrissement d'Ostwald est basé sur l'instabilité des particules de petite taille par rapport à celles de grande taille. Ainsi, les atomes à la surface des petites particules se détachent plus facilement pour diffuser à la surface et s'accrocher aux grandes particules plus stables. Cette instabilité provient de la pression de vapeur au-dessus d'une particule inversement reliée à son rayon de courbure. La coalescence quant à elle peut se produire de deux façons : deux particules suffisamment proches peuvent créer un pont d'inter-diffusion d'atomes et se réarranger pour former une particule de taille plus élevée. Lorsque les petites particules (qui diffusent à la surface du substrat) se rencontrent ou rencontrent des particules de taille plus élevée (plutôt immobiles), elles se collent et forment ainsi des particules de taille plus élevée.

### V.1.2 Morphologie d'équilibre

La surface d'une nanoparticule cristalline « idéale » est formée d'un ensemble de facettes qui correspondent à des plans cristallins de différentes orientations.

La forme d'équilibre d'une nanoparticule métallique (dépôt en croissance Volmer Weber) dans les conditions d'équilibre thermodynamique est celle qui minimise l'énergie totale du système. L'énergie totale de surface qui contient la contribution de toutes ces facettes cristallines, est donnée par l'expression :

$$E_{\text{surface}} = \sum_i \gamma_s^i S^i$$

avec  $\gamma_s^i$  et  $S^i$ , l'énergie de surface et l'aire attribuée à la facette  $i$ . Pour une particule isolée, la morphologie qui minimise l'énergie de surface à l'équilibre thermodynamique est le polyèdre de Wulff [12].

Ce polyèdre est construit de sorte que :

$$\gamma_s^i / h^i = \text{constante}$$

où  $h^i$  correspond à la distance de chaque facette au centre de ce polyèdre et  $\gamma_s^i$  à son énergie de surface (figure 5.1a). Dans le cas d'un dépôt sur une surface, la forme d'équilibre des particules est modifiée par l'énergie d'adhésion du métal sur la surface. Ainsi, la forme d'équilibre de ces particules est celle d'un polyèdre tronqué (construction de Wulff-Kaichew) [13]. La troncature de ce polyèdre  $\Delta h_s$  dépend de l'énergie d'adhésion métal-substrat (figure 5.1b).

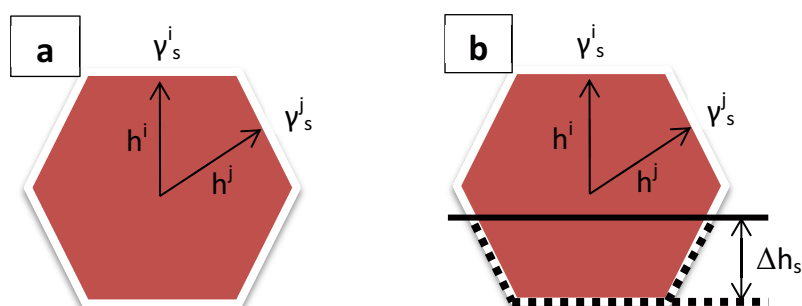


Figure 5.1 : Polyèdre de Wulff (a). Polyèdre de Wulff-Kaichew (b).

La forme d'équilibre d'une nanoparticule métallique dépend de sa structure cristalline. Ainsi, celle du fer, qui cristallise dans une structure *cc*, et celle du rhodium de structure *cfc* ne sont pas identiques. Le polyèdre de Wulff de la structure cubique centrée et donc du fer pur, est un dodécaèdre rhombique tronqué alors que celui d'un cristal *cfc* comme le rhodium, est un octaèdre tronqué [14].

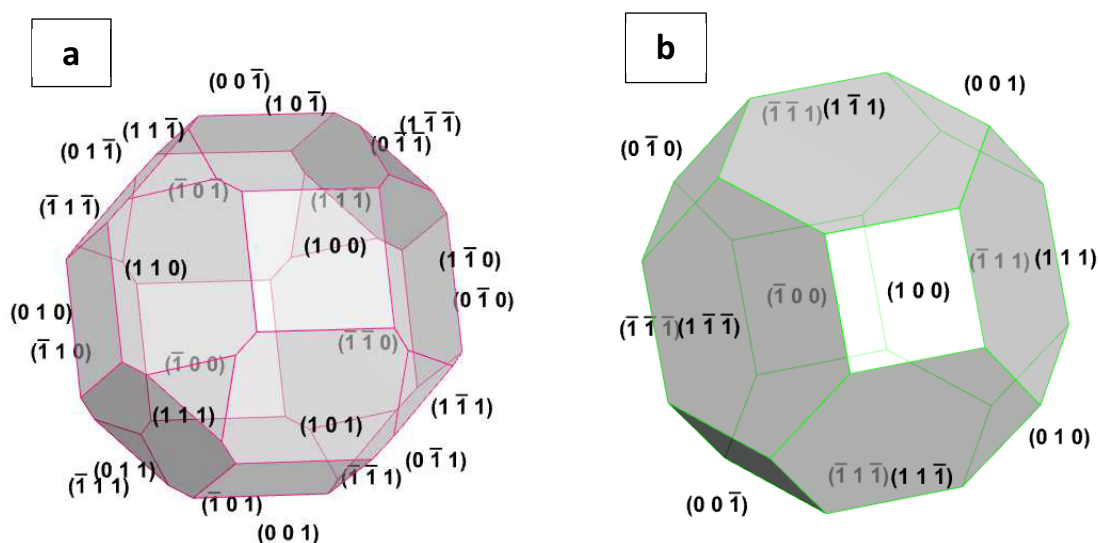


Figure 5.2 : Forme d'équilibre du Fe (a) et du Rh (b).



Le dodécaèdre rhombique tronqué est formé de 12 facettes hexagonales et 6 facettes carrées, soit 18 faces au total. L'octaèdre tronqué est formé de 8 facettes (111) hexagonales et 6 facettes carrées (100), soit 14 facettes au total.

Les polyèdres de Wulff du fer pur et du rhodium pur sont représentés sur la figure 5.2. Les énergies de surface utilisées pour calculer ces morphologies sont rapportées dans le tableau 5.1. Il s'agit dans les deux cas d'énergies calculées par DFT dans des structures relaxées, les références choisies étant Spencer *et al.* [15] pour le fer et Fromen *et al.* [16] pour le rhodium. Dans le cas du rhodium, on remarque une différence notable des énergies de surface suivant les facettes. La plus stable est la facette (111).

	(100)	(110)	(111)
$E_{Fe} (J/m^2)$	2,29	2,27	2.52
$E_{Rh} (J/m^2)$	2,32		2,00

Tableau 5.1 : Energies de surface de différentes facettes du Fe [15] et Rh [16], calculées par DFT.

Pour l'alliage FeRh, de structure B2 apparentée au cubique centré, on peut supposer que la forme d'équilibre est proche de celle du fer. Cependant, dans l'alliage, un même type de facette peut avoir différentes énergies de surface. La figure 5.3 montre les différentes facettes de l'alliage FeRh avec l'arrangement atomique correspondant.

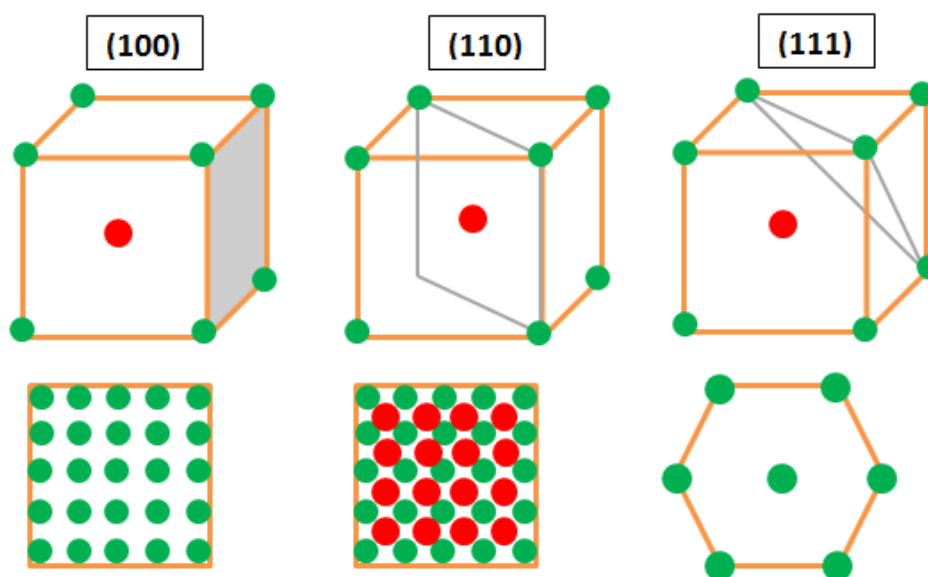


Figure 5.3 : Vue dans le plan de l'arrangement atomique suivant les facettes considérées.

On voit que suivant la facette considérée, on aura un seul type d'atomes ou les deux. La facette (110) contient autant d'atomes rouges que d'atomes verts. Au contraire, les facettes (100) et (111) contiennent une seule des 2 espèces, les rouges ou les verts, suivant la localisation de la surface.

La morphologie d'une nanoparticule de FeRh peut alors varier en fonction de l'espèce majoritairement présente sur les surfaces de type (100) ou (111).

### V.2 Analyse de nanoparticules de FeRh élaborées par co-dépôt

Le but est de fabriquer des nanoparticules de faible dispersion en taille, de vérifier l'ordre chimique et d'analyser la morphologie d'équilibre.

Des dépôts d'épaisseur nominale 1,5 nm par cible élémentaire (soit 3 nm au total) ont été effectués à différentes températures. Les trois températures choisies sont 600, 700 et 800°C (températures relevées sur le substrat de NaCl).

La figure 5.4 permet de comparer la morphologie des dépôts à différentes températures. Pour les trois températures, les dépôts sont sous forme de nanoparticules. Cependant leur morphologie, leur taille et leur espacement diffèrent sensiblement.

#### V.2.1 Choix de la température de dépôt

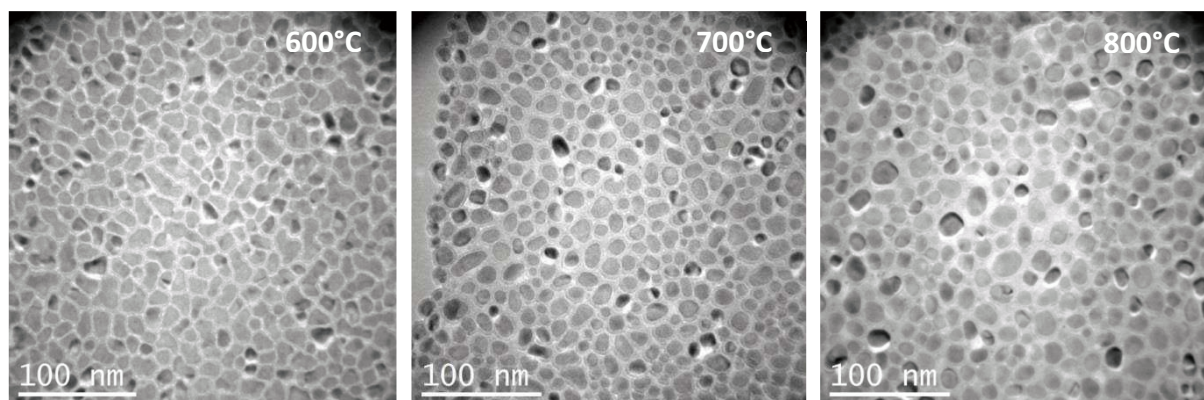


Figure 5.4 : Images MET des nanoparticules de FeRh élaborées par codépôts à 600, 700 et 800°C. L'épaisseur nominale déposée est de 3 nm.

A 600°C, les particules présentent une forme anisotrope. Elles sont très proches les unes des autres et le taux de couverture du substrat est important, ce qui montre que le dépôt mouille le substrat de façon importante (figure 5.4).

A 700 et 800°C les nanoparticules de FeRh ont une forme plus isotrope et sont apparemment plus arrondies. Elles sont mieux séparées et le taux de couverture est plus faible (figure 5.4).

La figure 5.5 présente les dispersions en taille des nanoparticules pour les 3 températures de dépôt. Les histogrammes sont ajustés par une fonction gaussienne.

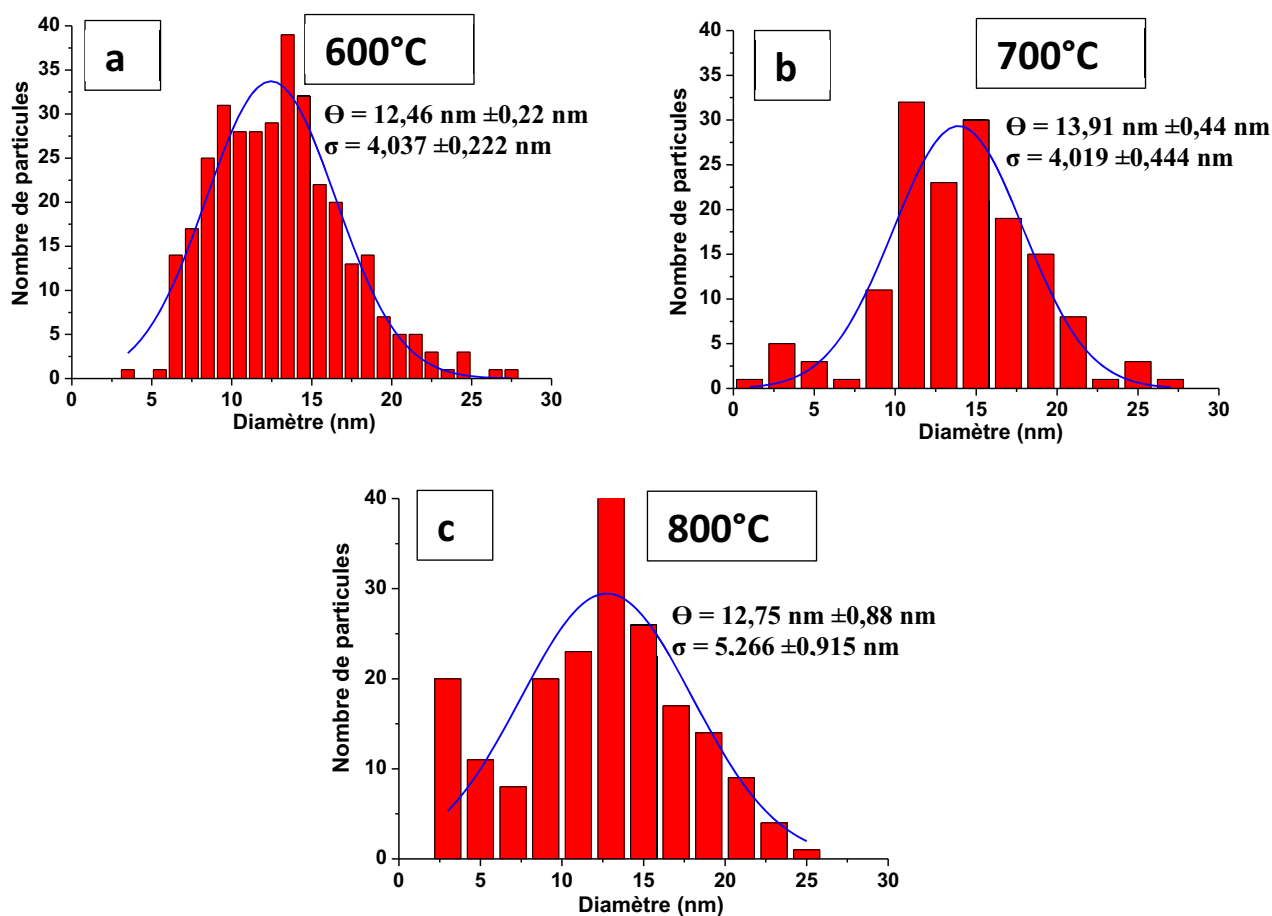


Figure 5.5 : Dispersion en taille des nanoparticules de FeRh élaborées à 3 températures dans de l'alumine et déposées sur un substrat de NaCl. Les histogrammes sont ajustés par une fonction gaussienne (courbe bleue).  $\sigma$  représente l'écart type.

Le diamètre moyen des nanoparticules de FeRh déposées à 600, 700 et 800°C est d'environ 13 nm et évolue peu (figure 5.5). Lorsque les particules étaient très anisotropes, nous avons toujours privilégié la mesure du grand axe. Le diamètre moyen peut donc être légèrement surestimé. Le taux de recouvrement (couverture) étant plus important à 600°C qu'à 800°C, on peut penser que les particules sont plus « plates » à plus basse température. Le nombre de particules par unité de surface est compris entre 4 et  $5 \cdot 10^{-3}$  (particule/nm<sup>2</sup>).

### V.2.2 Structure et morphologie des nanoparticules

Les particules élaborées à 800°C ont été étudiées en HREM. Sur l'image 5.6a, on remarque la présence de particules de petite taille (3 nm) et de taille plus grande (15 nm). La transformée de fourrier de la particule de 15 nm montre la présence des tâches 100 et 111 typique de l'ordre chimique de type B2. La particule de 3 nm est cristalline mais il est impossible de distinguer sa structure car un seul type de plan est observé.

Comme on peut le constater sur la figure 5.6b, on n'observe aucune frange de réseau sur de nombreuses nanoparticules, mal orientées par rapport au faisceau d'électrons incidents. De plus, certaines particules sont formées de deux nanoparticules. On observe donc une coalescence des nanoparticules.

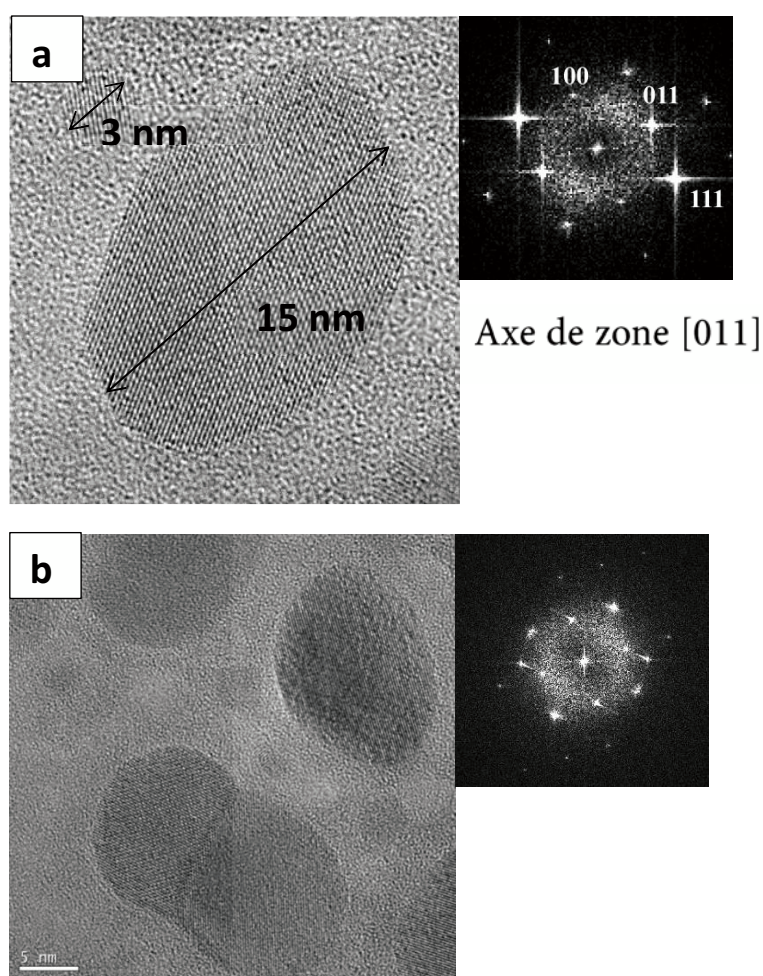


Figure 5.6 : Images HREM de nanoparticules de FeRh élaborées à 800°C et TF correspondantes. L'épaisseur totale déposée est de 3 nm. Le diamètre moyen obtenu avec l'ajustement par une fonction gaussienne est de 13 nm. L'ordre B2 est clairement observé (a). Les plus grosses particules coalescent (b).

Pour éviter la coalescence, due à une densité trop forte, on a diminué l'épaisseur et de ce fait le temps de dépôt.



### V.3 Optimisation des conditions de dépôt

Des dépôts d'épaisseur nominale 0,75 nm par cible élémentaire (soit 1,5 nm au total) ont été effectués à différentes températures. Les deux températures choisies sont 700 et 800°C (températures relevées sur le substrat de NaCl). En effet, il a été vu précédemment que les particules élaborées à 600°C n'étaient pas très rondes et assez anisotropes. De plus, on avait observé un important mouillage. La figure 5.7 permet de comparer la morphologie des dépôts à différentes températures et d'évaluer la dispersion avec les histogrammes associés. Pour les deux températures, les dépôts sont toujours sous forme de nanoparticules (en réduisant l'épaisseur de moitié). Leur morphologie, leur taille et leur espacement diffèrent très peu.

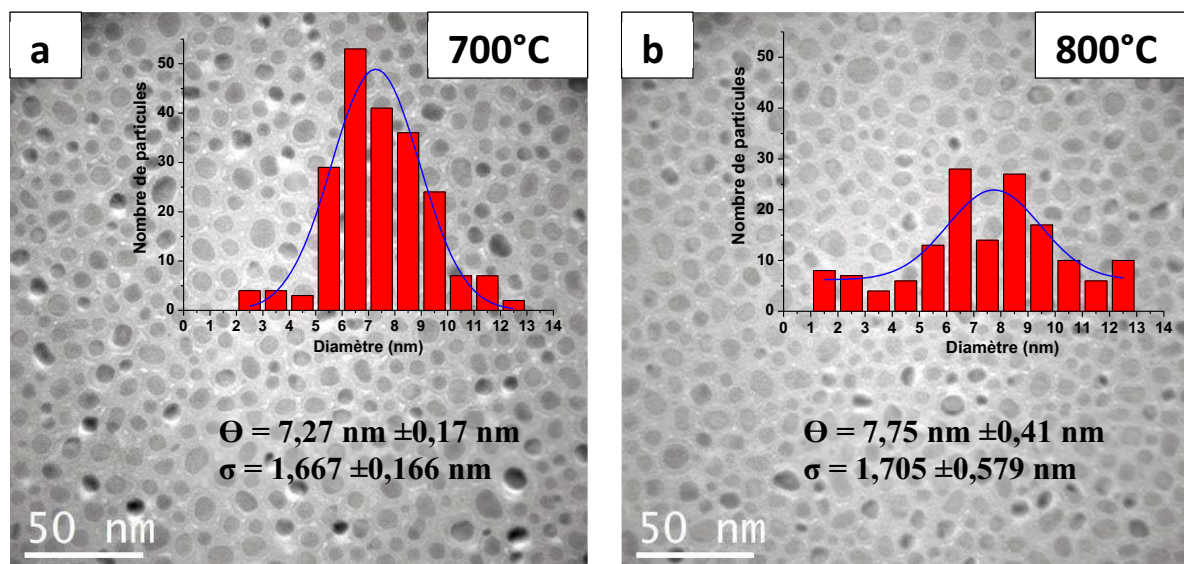


Figure 5.7 : Images MET des nanoparticules de FeRh élaborées par codépôts à 700 et 800°C et histogrammes correspondants. Ils sont ajustés par une fonction gaussienne donnant accès au diamètre moyen et à l'écart type. L'épaisseur nominale déposée est de 1,5 nm.

Le diamètre moyen des nanoparticules de FeRh déposées à 700 et 800°C (épaisseur nominale de 1,5 nm) est d'environ 8 nm (2 fois plus faible que précédemment). A 700°C l'écart type relevé sur la distribution est de  $1,67 \pm 0,17$  nm. A 800°C, on a  $\sigma = 1,71 \pm 0,58$  nm.

Le nombre de particules par unité de surface est compris entre 8 et  $10 \cdot 10^{-3}$  (particule/nm<sup>2</sup>) soit le double que dans le premier cas. En diminuant de moitié l'épaisseur nominale de dépôt, la densité de particule a été multipliée par deux tandis que le diamètre moyen observé est divisé par deux. Ces éléments indiquent que les nanoparticules observées, dans les dépôts d'épaisseur nominale 3 nm sont plutôt des îlots aplatis, résultant d'une coalescence de plusieurs particules.

	600°C 3 nm	700°C 3 nm	800°C 3 nm	700°C 1,5 nm	800°C 1,5 nm
$\Theta_1$ (nm)	12,46	13,91	12,75	7,27	7,75
$\sigma_1$	4,037	4,019	5,266	1,667	1,705
D ( $10^{-3}$ particule/nm <sup>2</sup> )	4,89	4,06	4,61	8,87	9,46

Tableau 5.2 : Evolution du diamètre moyen (ou grand axe) et de la densité des NPs en fonction de la température du dépôt.

A partir des études MET, 5 nanoparticules ont été numérotées sur la figure 5.8. Les nanoparticules 1, 2, 3 et 4 sont ordonnées chimiquement puisqu'elles montrent toutes au moins une famille de plans (100). La particule 4 est observée au voisinage d'un axe de zone [001] et on observe clairement la surstructure du réseau. Sur la TF associée, on remarque la présence des tâches 100 et 010 typiques de la structure chimiquement ordonnée. La majorité des nanoparticules sont aléatoirement orientées. Sur les particules numérotées 4 et 5 on distingue quelques facettes cristallines. Quand elles sont bien orientées, les nanoparticules sont bornées par des facettes. L'ordre chimique est observé dans des nanoparticules de diamètre aussi petit que 3,8 nm. Enfin, en diminuant l'épaisseur déposée, on n'observe plus de coalescence.

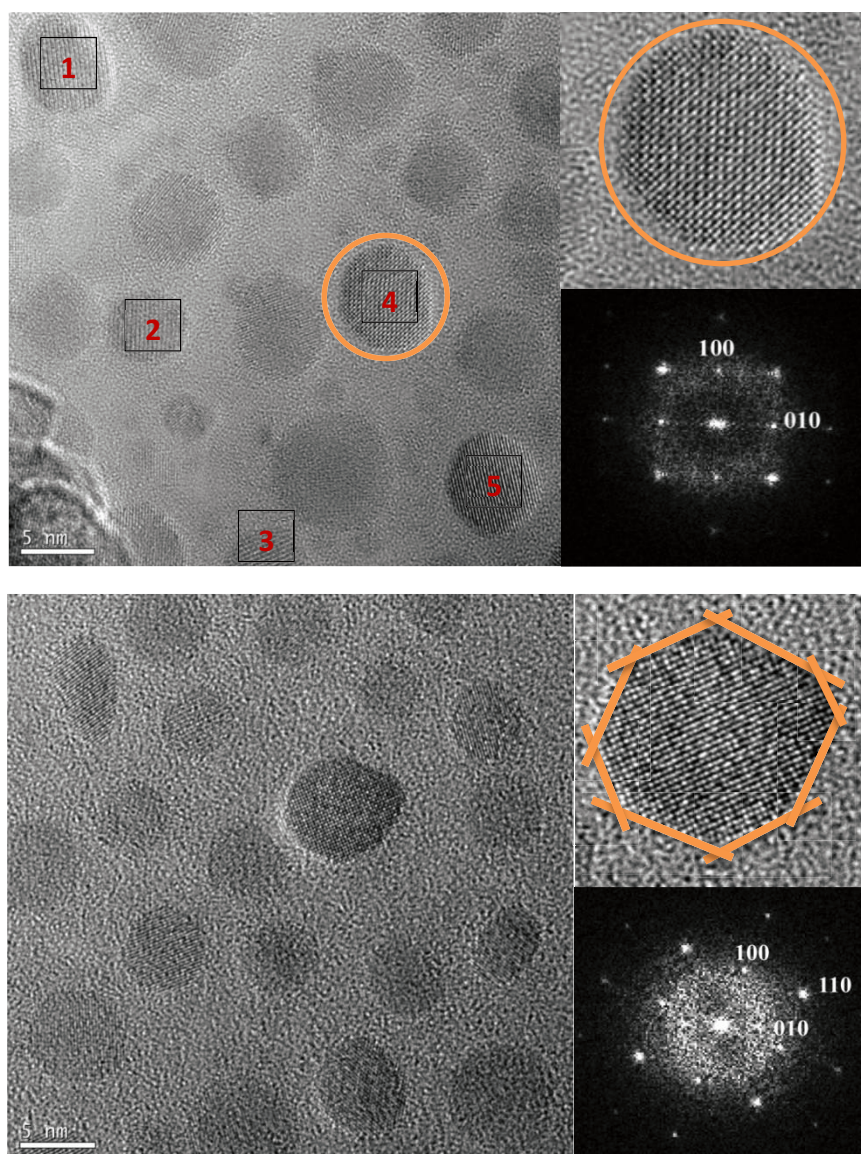


Figure 5.8 : Images HREM de nanoparticules de FeRh élaborées à 800°C et TF correspondantes. L'épaisseur totale déposée est de 1,5 nm. Le diamètre moyen obtenu avec l'ajustement par une fonction gaussienne est de 8 nm.

## V.4 Elaboration des nanoparticules de manière séquentielle

Des nanoparticules ont été élaborées de manière séquentielle. Le fer a d'abord été déposé seul à 800°C pendant 1min suivi du rhodium pour la même durée. Certaines nanoparticules ont été recuites pendant 1h à 800°C.

La figure 5.9 montre des nanoparticules de fer pur élaborées à 800°C avec un temps de dépôt variant de 2 à 1min soit respectivement des épaisseurs nominales de 1,5 et 0,75 nm.

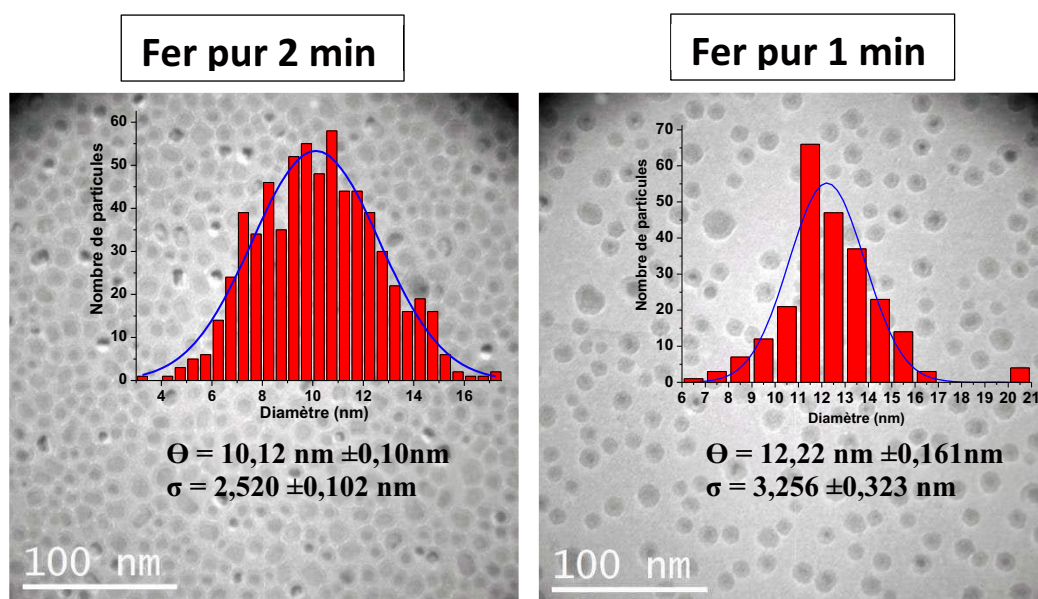


Figure 5.9 : Images MET des nanoparticules de Fe pur élaborées à 800°C et histogrammes correspondants. Ils sont ajustés par une fonction gaussienne donnant accès au diamètre moyen et à l'écart type en fonction de l'épaisseur déposée (temps de dépôt).

Dans le cas des nanoparticules de fer d'épaisseur nominale 1,5 nm (temps de dépôt de 2min), le nombre de particules par unité de surface est de  $6 \cdot 10^{-3}$  (particule/nm<sup>2</sup>). En diminuant l'épaisseur de moitié on obtient des nanoparticules en faible densité,  $2 \cdot 10^{-3}$  particule/nm<sup>2</sup>, et très faiblement dispersées en taille.

Nous avons tout d'abord analysé les nanoparticules obtenues après un dépôt à 800°C de 1,5 nm de fer suivi de 1,5 nm de rhodium. La figure 5.10 montre une image MET de ces particules.



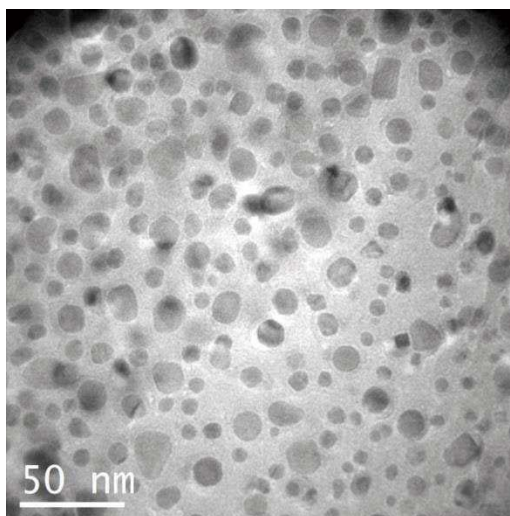


Figure 5.10 : Images MET des nanoparticules de FeRh élaborées de manière séquentielle à 800°C. L'épaisseur nominale déposée est de 3 nm.

Afin de vérifier si le fer et le rhodium sont tous deux présents dans les différentes nanoparticules, une cartographie chimique a été effectuée par EFTEM. Les seuils utilisés pour les images filtrées sont le seuil  $M_{4,5}$  du rhodium, à 307 eV et le seuil  $L_{2,3}$  du fer, à 708 eV. Ces seuils sont reproduits sur la figure 5.11, tels qu'ils apparaissent en spectroscopie EELS.

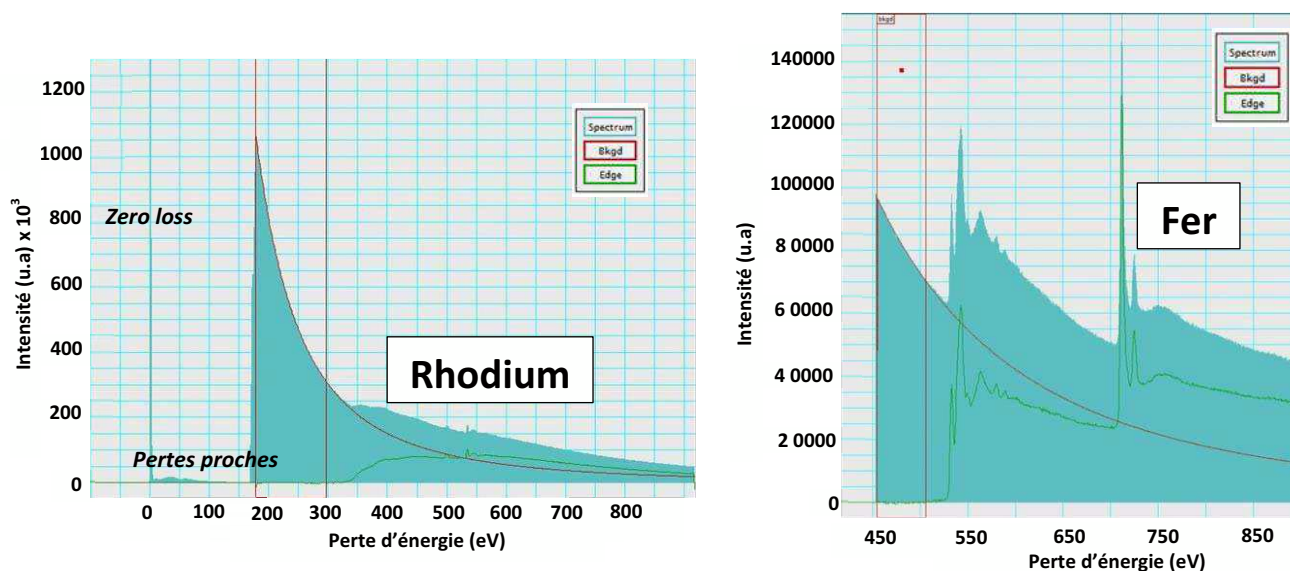


Figure 5.11 : Spectre EELS des éléments Rh (seuil  $M_{4,5}$ ) et Fe (seuil  $L_{2,3}$ ) provenant de la base de données du logiciel DigitalMicrograph (DM). La forme des différents seuils est mieux observée sur les courbes vertes qui montrent le signal après extraction du fond continu (courbe rouge).

Un facteur multiplicatif a été appliqué aux zones d'intérêt sur les différents spectres afin de mieux observer les seuils. Le seuil M du rhodium est observé ici dans le composé  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  et le seuil L du fer dans le composé  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans les deux spectres, le seuil K de l'oxygène (532 eV) est également observé. On remarquera que le seuil du fer montre deux « lignes blanches », c'est-à-dire deux pics intenses (correspondant aux raies  $L_3$  et  $L_2$ ) tandis que le rhodium présente un seuil retardé (son maximum est bien après le début du seuil) et plutôt « mou ». On note également les petits pics associés à  $M_3$  et  $M_2$ , très près du seuil K de l'oxygène.

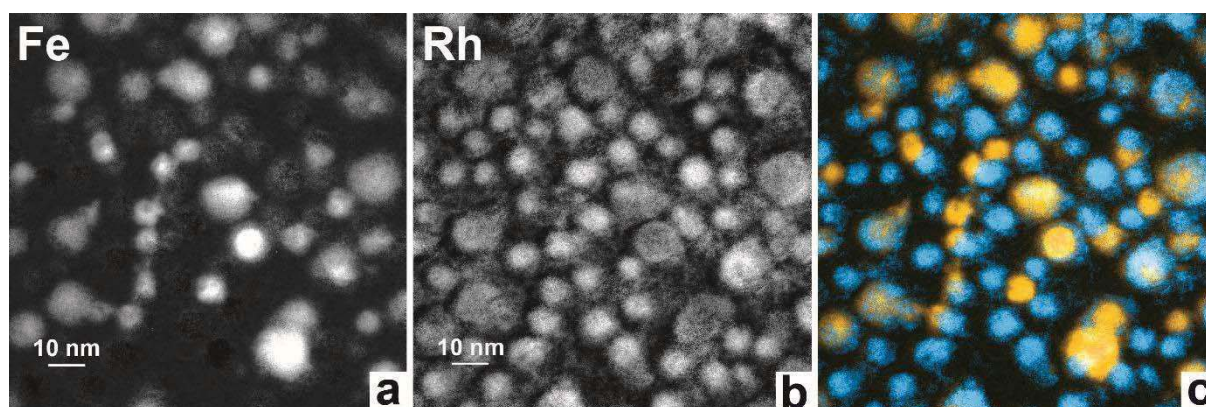


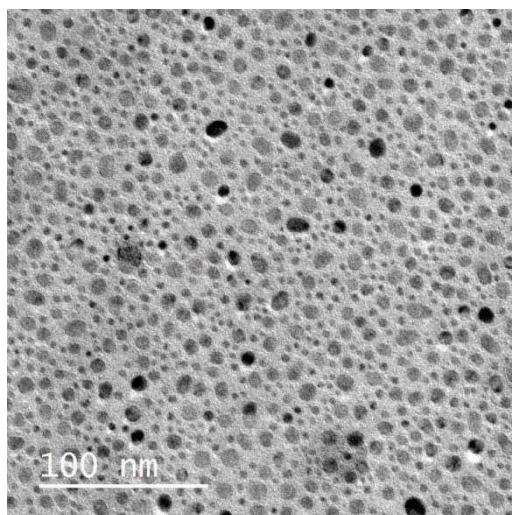
Figure 5.12 : Cartographie chimique des éléments obtenue par EFTEM (technique 3 fenêtres) : a) cartographie du fer ; b) cartographie du rhodium ; c) superposition des deux cartographies élémentaires : le fer apparaît en jaune orangé et le rhodium en bleu. Par synthèse additive, la présence de particules bimétalliques apparaît en blanc (ou en très clair).

Compte-tenu des particularités du seuil M du rhodium, il est relativement malaisé de trouver la meilleure fenêtre en énergie pour effectuer l'imagerie filtrée. La figure 5.12 montre le résultat de la cartographie des éléments (fer et rhodium). Pour chaque élément, trois images ont été enregistrées avec la même taille de fenêtre en énergie, une sur le seuil et deux avant le seuil pour reconstruire puis extraire le fond continu (cf. chapitre III §III.2.2). La taille des fenêtres en énergie choisies est 40 eV pour le seuil Rh et 30 eV pour le seuil Fe.

La cartographie du Rh montre plus de nanoparticules que celle du fer. Sur l'image en couleur combinant les deux cartographies, les régions contenant à la fois du fer et du rhodium correspondent aux régions les plus claires (tirant vers le blanc). On observe des nanoparticules contenant uniquement du rhodium (souvent petites) et des nanoparticules contenant les deux espèces, mais pas forcément distribuées de façon identique (on observe des effets cœur-coquille sur certaines nanoparticules par exemple). On peut remarquer que du rhodium est toujours présent sur (ou dans) ou autour des nanoparticules de fer.

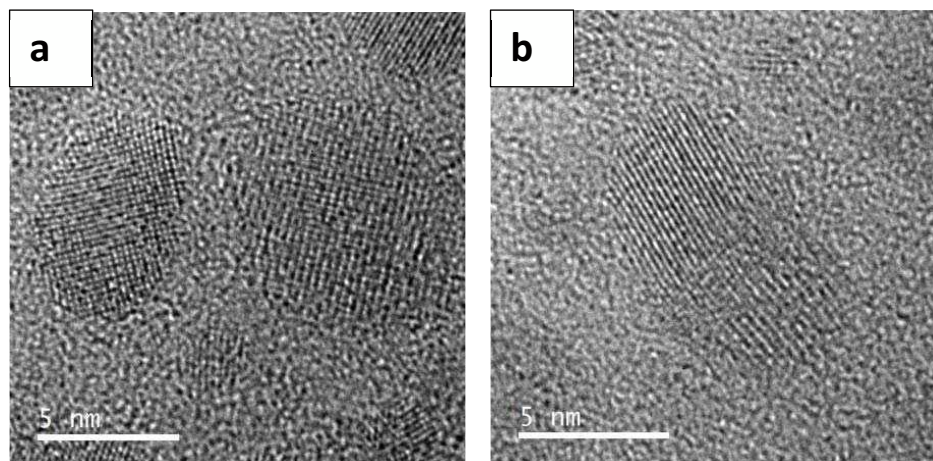
Ceci peut être dû à une forte tendance à l'alliage des deux métaux (effet chimique) ou à un effet cinétique, les atomes de rhodium, déposés après, venant se piéger sur les bords des nanoparticules de fer déjà présentes comme ils le feraient sur des bords de marche. Enfin les nanoparticules montrant une partie riche en fer et une partie riche en rhodium peuvent également résulter de la coalescence de particules.

Afin de limiter les effets de coalescence, nous avons effectué des dépôts d'épaisseur plus faible. La figure 5.13 montre une image MET de nanoparticules élaborées séquentiellement à 800°C (toujours fer d'abord puis rhodium) pour une épaisseur totale de 1,5 nm.



**Figure 5.13 :** Images MET des nanoparticules de FeRh élaborées de manière séquentielle à 800°C. L'épaisseur nominale déposée est de 1,5 nm.

Certaines nanoparticules de la figure 5.13 ont été observées en mode haute résolution. Sur la figure 5.14a, on remarque la présence de deux nanoparticules proches l'une de l'autre. Une seule est chimiquement ordonnée. Sur la figure 5.14b, on observe la coalescence de deux nanoparticules et on peut voir aussi l'apparition de la périodicité des plans (001) dans une partie d'une nanoparticule. La présence de cette périodicité est une claire indication de la phase B2 du FeRh.



**Figure 5.14 : Images HREM de nanoparticules de FeRh élaborées de manière séquentielle (Fe puis Rh) à 800°C.**

Afin de vérifier la présence simultanée du fer et du rhodium dans les nanoparticules, nous avons enregistré des spectres EELS sur différentes nanoparticules. La figure 5.15 montre une image en champ sombre annulaire (HAADF) de ces nanoparticules, les particules analysées étant numérotées ainsi que les spectres correspondants (enregistrés à partir de pointés). Ces différents spectres confirment l'existence de nanoparticules de rhodium pur, déjà observées pour de plus fortes épaisseurs. Des nanoparticules bimétalliques, comme la particule notée 1, sont également analysées. Enfin, on note la présence de carbone sur les régions proches du bord.



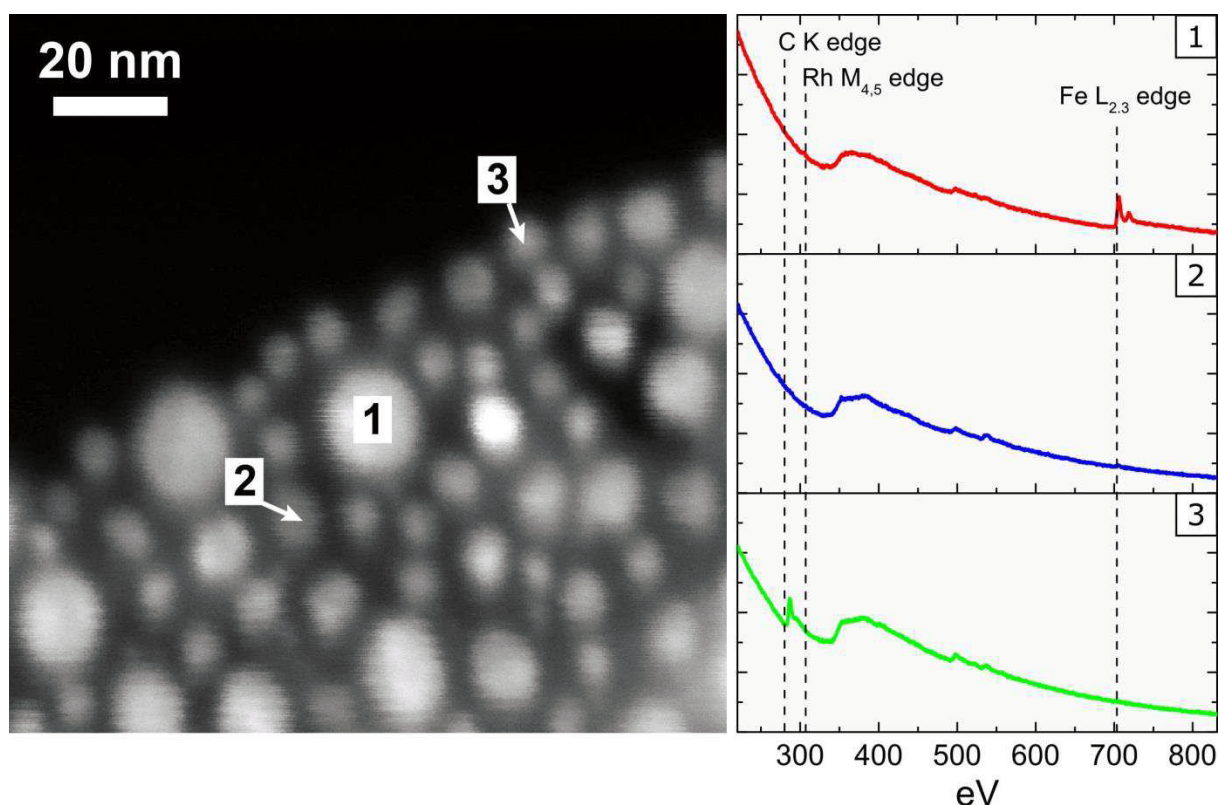


Figure 5.15 : Image STEM-HAADF de nanoparticules (NPs) FeRh déposées de façon séquentielle et spectres EELS associés aux nanoparticules numérotées - 1 : le spectre EELS de la NP<sub>1</sub> montre clairement la présence de rhodium (seuil M<sub>4,5</sub>) et de fer (seuil L<sub>2,3</sub>) - 2 : seul le seuil du rhodium est observé sur la NP<sub>2</sub> - 3 : le spectre de la NP<sub>3</sub> montre qu'elle est composée uniquement de rhodium mais révèle également la présence de carbone (seuil K).

La présence de carbone, résultant probablement d'un effet de contamination, s'est avérée particulièrement gênante au cours de nos analyses en EFTEM et en STEM-EELS, car son seuil K, situé à 280 eV, est très proche du seuil du rhodium. Les images EFTEM peuvent ainsi être faussées car le fond continu peut inclure le seuil du carbone.

Il est donc particulièrement important de s'assurer de l'absence, ou de la présence très limitée, de carbone si on veut tenter de localiser précisément les différents éléments et les quantifier.

La figure 5.16 permet de comparer la morphologie des dépôts avant et après recuit de 1h à 800°C. On ne remarque pas de différence notable au niveau du diamètre des particules qu'elles soient recuites ou pas et le taux de couverture est de 38%. Dans les deux cas on observe une distribution bimodale. Le nombre de particules par unité de surface est compris entre 1 et  $2 \cdot 10^{-3}$ . La distribution spatiale des nanoparticules et leur morphologie évoluent donc très peu avec le recuit. Il est possible cependant que la composition des nanoparticules évolue, mais nous n'avons pas pu l'analyser dans le cadre de ce travail.

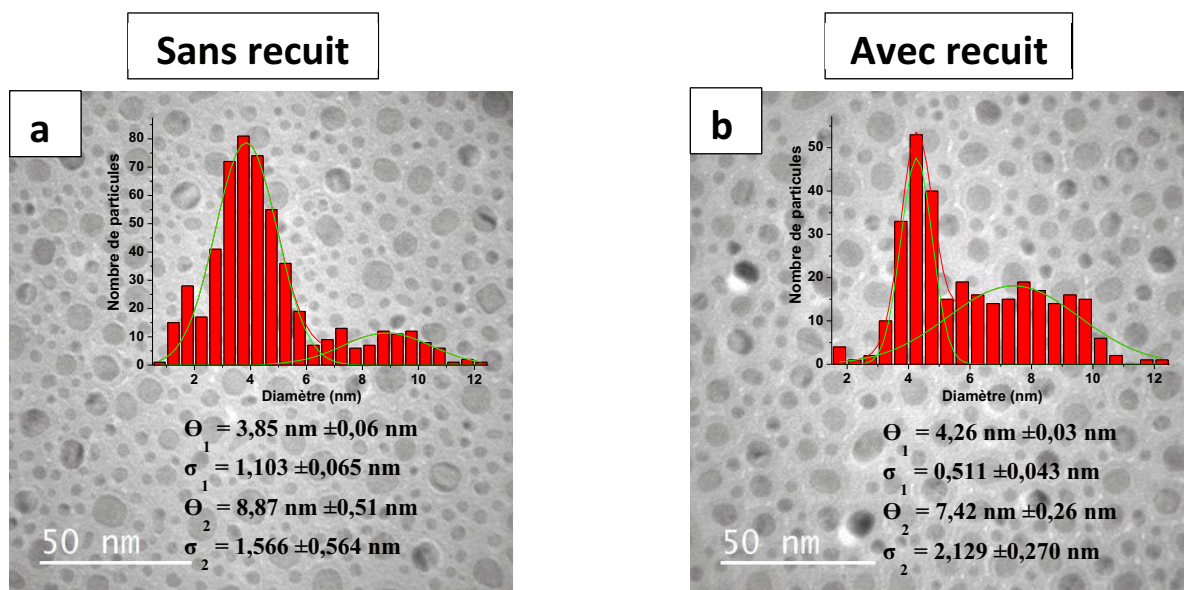


Figure 5.16 : Images MET des nanoparticules de FeRh élaborées à 800°C de manière séquentielle avec et sans recuit. La distribution est bimodale avec la présence de particules de diamètre d'environ 4 nm et 8 nm.

### V.5 Analyse des morphologies d'équilibre des nanoparticules ordonnées

Les nanoparticules élaborées par codépôt à 800°C (épaisseur totale déposée de 1,5 nm) ont été analysées en STEM-HAADF au microscope JEM-ARM200F du centre de microcaractérisation Raymond Castaing de l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Ce microscope est équipé d'un canon à émission de champ à froid (cold-FEG) et d'un correcteur de sonde permettant d'accéder à la résolution atomique en mode STEM-HAADF.

La figure 5.17 montre les images en STEM-HAADF de deux particules de FeRh ordonnées, différemment orientées et les profils obtenus sur les lignes indiquées.

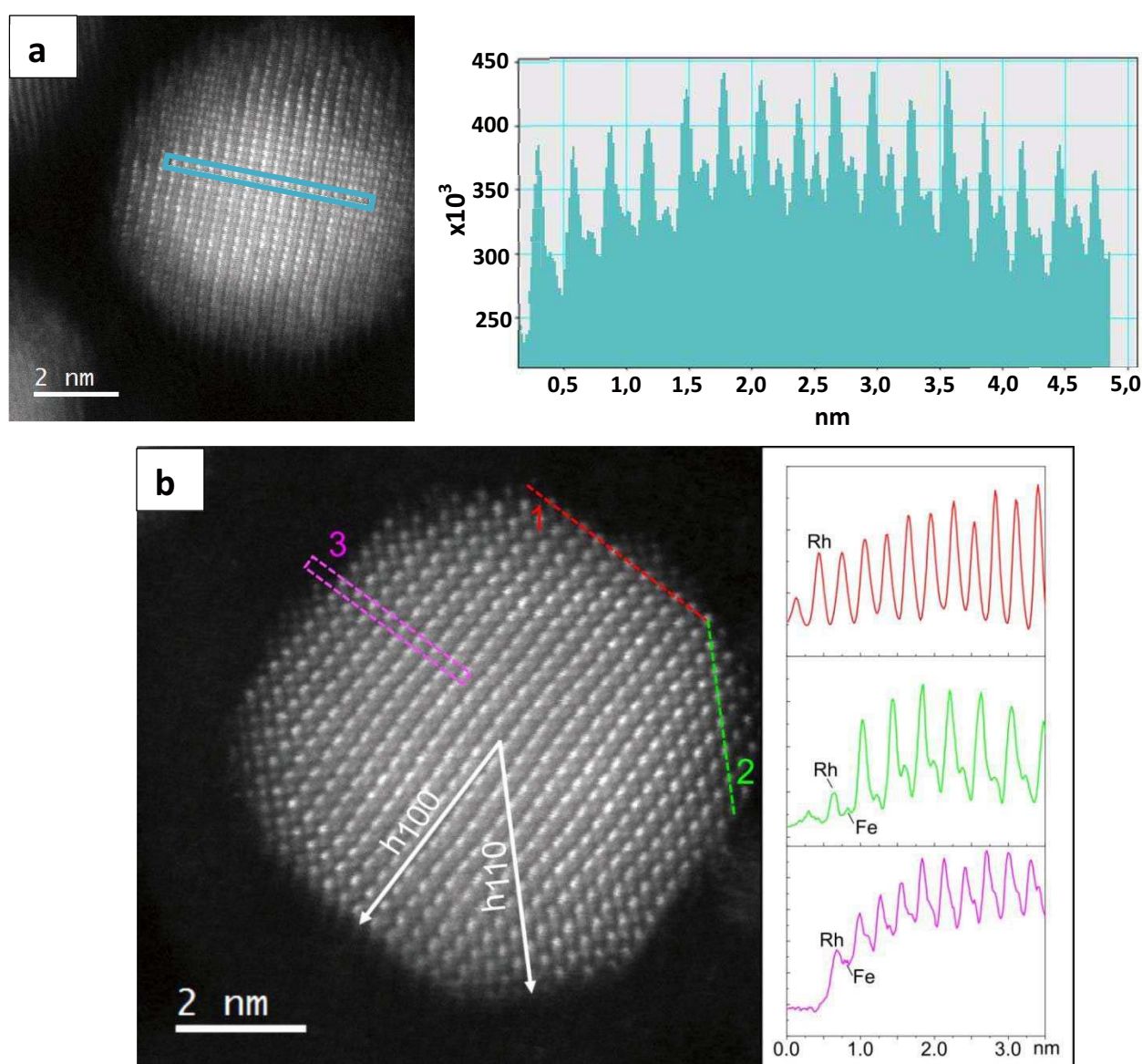


Figure 5.17 : Images STEM-HAADF de nanoparticules FeRh ordonnées observées dans la direction  $[110]$  (a) et dans la direction  $[001]$  (b). Les profils correspondent aux intensités relevées le long des lignes indiquées sur les images. Le profil 3 représente une projection de l'intensité observée sur le rectangle noté 3.

Sur le profil de l'image 5.17a, réalisé selon la direction [110], on observe une alternance de pics intenses correspondant au rhodium et de pics plus faibles correspondant au fer. Cette même alternance des éléments est observée sur le profil 2 correspondant à une direction [110] de l'image 5.17b. Par contre, sur le profil 1 (rouge), prélevé en surface le long de la direction [100] on n'observe pas d'alternance d'atomes comme précédemment. Il s'agit ici uniquement des colonnes atomiques du Rh. Cette terminaison Rh est confirmée par le profil 3 (rose) intégrant deux colonnes atomiques, une de fer et l'autre de rhodium.

Outre la contribution du numéro atomique, l'intensité des pics intègre également une contribution due à l'épaisseur traversée qui forme le fond continu.

Sur l'image 5.17a, la présence des facettes n'est pas bien visible. En revanche, sur la particule observée dans la direction [100], les différentes facettes sont bien mises en évidence. On distingue 4 facettes de type (100) et 4 autres facettes de type (110). De plus, nos analyses montrent que les facettes (100) sont plutôt des facettes rhodium.

On remarque aussi que les facettes (100) sont des grandes facettes et que les facettes (110) sont des petites facettes bimétalliques.

Sur la figure 5.17b, on peut calculer les distances des facettes (100) et (110) au centre du polyèdre et en déduire le rapport expérimental des énergies de surfaces.

$$\frac{h_{100}}{h_{110}} = \frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}} = 0,91$$

Afin de comparer les morphologies observées avec la morphologie d'équilibre des nanoparticules de FeRh, nous avons utilisé les valeurs des énergies des surfaces (100), (110) et (111) calculées en DFT (density functional theory) pour différentes configurations magnétiques dans notre équipe par Miao Liu, Hao Tang et Joseph Morillo dans le cadre de la thèse de doctorat de Miao Liu (en cours). Les calculs ont été faits sur des surfaces libres de l'alliage massif, l'alliage étant dans un état antiferromagnétique (état d'énergie minimale à basse température) ou dans un état ferromagnétique. Ces calculs ont mis en évidence, que pour les surfaces (100) et (111) la terminaison Rh était beaucoup plus favorable (énergie de surface minimale) que la terminaison Fe, et ceci que l'alliage soit dans l'état AFM ou dans l'état FM.

Dans l'état AFM, il a été montré que  $\gamma_{110} < \gamma_{100}$  et ce pour toutes les configurations magnétiques de surface qui ont été considérées (publication en cours de rédaction). A l'inverse, lorsque l'alliage massif est dans l'état FM, ce sont les facettes (100) qui ont l'énergie minimale et  $\gamma_{100} < \gamma_{110}$ . Grâce à ces résultats, les polyèdres de Wulff de l'alliage FeRh dans l'état AFM et FM ont été construits (figure 5.18).



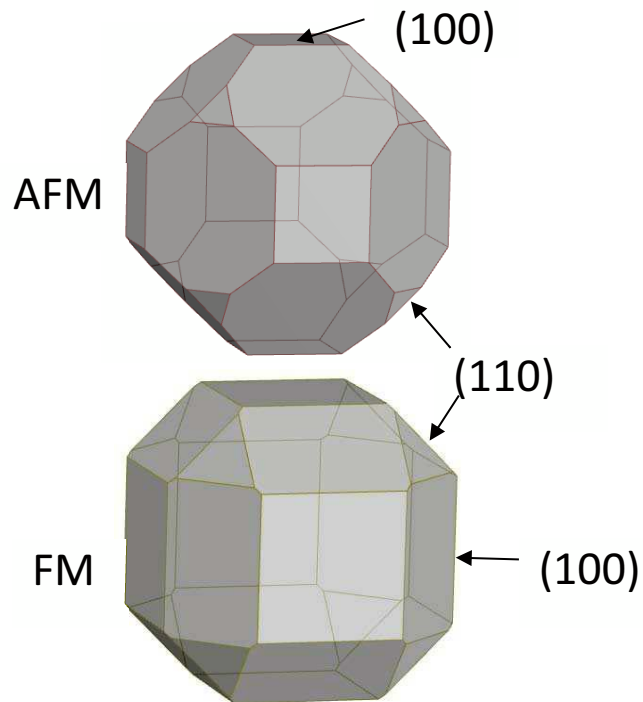


Figure 5.18 : Polyèdres de Wulff du FeRh dans l'état AFM et FM avec facettes (100) et (111) terminées Rh.

En comparant ces deux morphologies, on constate que la configuration FM la plus stable comparée à toutes les configurations considérées correspond mieux à nos observations, voir figure 5.19.

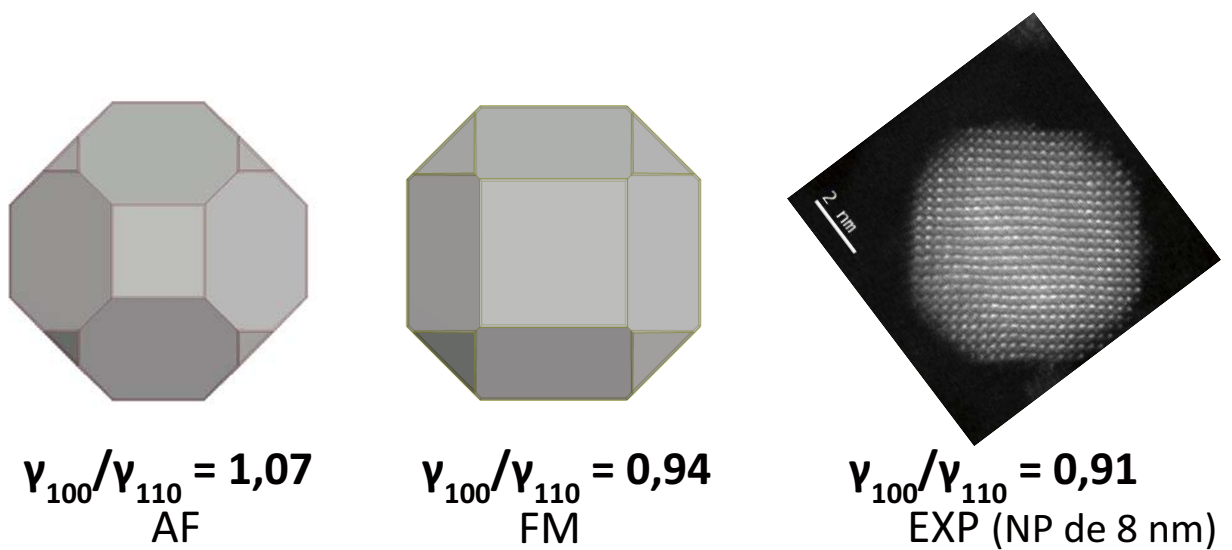


Figure 5.19 : Comparaison des rapports des énergies de surface dans les états AFM et FM (polyèdres tracés pour des facettes (100) et (111) terminées Rh) avec la valeur expérimentale.

Le rapport théorique des énergies de surface calculé pour les deux états AFM et FM est rapporté sur la figure 5.19.

Clairement, il y a un très bon accord entre expérience et modélisation et on remarque une très forte relation entre morphologie et magnétisme. Les mesures magnétiques, en cours sur ces nanoparticules pourront confirmer (ou infirmer) la stabilisation de la phase FM.



- [1] P. Andreazza, V. Pierron-Bohnes, F. Tournus, C. Andreazza-Vignolle, et V. Dupuis, « Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys: from thin films to supported clusters », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 70, n° 2, p. 188-258, juin 2015.
- [2] M. E. Gruner, « Trends in spin and orbital magnetism of free and encapsulated FePt nanoparticles - Gruner - 2013 - physica status solidi (a) - Wiley Online Library », *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 210, n° 7, p. 1282-1297, 2013.
- [3] L. Han, U. Wiedwald, B. Kuerbanjiang, et P. Ziemann, « Fe oxidation versus Pt segregation in FePt nanoparticles and thin films - IOPscience », *Nanotechnology*, vol. 20, 2009.
- [4] F. Tournus, K. Sato, T. Epicier, T. J. Konno, et V. Dupuis, « Multi L10 Domain CoPt and FePt Nanoparticles Revealed by Electron Microscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 5, p. 055501, janv. 2013.
- [5] Z. Jia, J. W. Harrell, et R. D. K. Misra, « Synthesis and magnetic properties of self-assembled FeRh nanoparticles », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 2, p. 022504, juill. 2008.
- [6] H. Y. Y. Ko et T. Suzuki, « Self-Assembly and Magnetic Properties of FePt, FeRh Nanoparticles, and FePt/FeRh Nanocomposite Particles », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 43, n° 2, p. 885-887, février 2007.
- [7] H. Y. Y. Ko, T. Suzuki, N. N. Phuoc, et J. Cao, « Fabrication and characterization of FeRh nanoparticles », *J. Appl. Phys.*, vol. 103, n° 7, p. 07D508, janv. 2008.
- [8] D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R. E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, et B. Chaudret, « One-Pot Synthesis of Core-Shell FeRh Nanoparticles », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 19, p. 4624-4626, sept. 2007.
- [9] S. Lounis, M. Benakki, et C. Demangeat, « Ferromagnetic stabilization of ordered B2 FeRh thin films », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 9, p. 094432, mars 2003.
- [10] I. Suzuki, T. Koike, M. Itoh, T. Taniyama, et T. Sato, « Stability of ferromagnetic state of epitaxially grown ordered FeRh thin films », *J. Appl. Phys.*, vol. 105, n° 7, p. 07E501-07E501-3, avril 2009.
- [11] A. Hillion, A. Cavallin, S. Vlaic, A. Tamion, F. Tournus, G. Khadra, J. Dreiser, C. Piamonteze, F. Nolting, S. Rusponi, K. Sato, T. J. Konno, O. Proux, V. Dupuis, et H. Brune, « Low Temperature Ferromagnetism in Chemically Ordered FeRh Nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 8, p. 087207, février 2013.
- [12] Wulff, « Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen », *Z Krist Miner.*, vol. 34, p. 449-531, 1901.
- [13] R. Kaichew, « Arbeitstatgung Festkörper Physik. » 1952.
- [14] Y. Saito, « Wulff polyhedra derived from morse potentials and crystal habits of bcc and fcc metal particles », *J. Cryst. Growth*, vol. 53, n° 2, p. 273-279, mai 1981.
- [15] M. J. S. Spencer, A. Hung, I. K. Snook, et I. Yarovsky, « Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces », *Surf. Sci.*, vol. 513, n° 2, p. 389-398, juillet 2002.
- [16] M. C. Fromen, J. Morillo, M. J. Casanove, et P. Lecante, « Structure and chemical order in Co-Rh nanoparticles », *Europhys. Lett. EPL*, vol. 73, n° 6, p. 885-891, mars 2006.



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---



L'objectif de cette thèse était d'élaborer et d'étudier des nanostructures de FeRh de différentes morphologies. La technique d'élaboration utilisée est la pulvérisation cathodique. Deux types de nanostructures ont été étudiés : des films minces épitaxiés sur un substrat cristallin de MgO (001) et des nanoparticules élaborées dans une matrice d'alumine amorphe. Une attention particulière s'est portée sur l'évolution des caractéristiques structurales et dans certains cas magnétiques, des nanostructures, en fonction de leur taille et des paramètres d'élaboration. Nous nous sommes attachés à associer des analyses à différentes échelles de la structure et des propriétés en combinant diffraction des rayons X et magnétométrie avec de expériences conduites en microscopie électronique en transmission. La MET a été un outil essentiel de notre étude, car ses différents modes permettent d'examiner les échantillons à une échelle très locale, comme une interface ou une surface. Nous avons en particulier démontré la richesse de la microstructure des films de FeRh et comment elle est influencée par les conditions d'élaboration. Des études in situ par holographie électronique ont permis de sonder les mécanismes de la transition magnétique, en mettant en avant le rôle des interfaces. L'analyse de nanoparticules FeRh a mis en évidence la prédominance de facettes pur rhodium.

Les principaux résultats de ce travail sont détaillés ci-après :

### **Etude des films minces**

Dans le cas des films minces de FeRh épitaxiés sur MgO (001), nous avons montré le rôle de la température sur la structure et la morphologie des couches déposées. Ainsi à 200°C, les films sont dans une phase *cfc* métastable, la phase  $\gamma$ , qui n'existe qu'à haute température dans l'alliage massif ou pour des teneurs en rhodium très supérieure à celle de la composition equiatomique. Les hautes températures au contraire favorisent la structure *cc* et l'ordre chimique B2 (présence des pics de surstructure). Cette structure ordonnée a été mise en évidence à travers les mesures de diffraction des RX. Par contre la morphologie du dépôt évolue d'une couche 2D à basse température à une croissance de type Volmer Weber (3D) à haute température qui conduit à la croissance de grains d'orientation identique (forte texturation).

Sur chaque série d'échantillon, l'évolution du paramètre de maille hors plan a été étudiée en fonction de la composition. Suivant les séries, nous avons observé une évolution plus ou moins linéaire et dans certains cas une contraction du paramètre de maille qui pourrait indiquer que le film est dans la phase  $\alpha''$ .



L'ordre chimique et la microstructure ont été évalués. Pour cela nous avons estimé le paramètre d'ordre  $S$  à partir des intensités des pics de diffraction. Une attention particulière a été portée sur le calcul des intensités diffractées théoriques avec notamment l'application des facteurs correctifs. Les valeurs obtenues pour ce paramètre d'ordre sont proches de 1, ce qui est en accord avec un bon ordre chimique.

Les composantes de déformation élastique dans et hors du plan de l'interface ainsi que le paramètre du film non contraint ont pu être estimés en supposant le film uniformément contraint sur son substrat. Les valeurs des paramètres de maille obtenues pour les échantillons de la série 4 sont proches de celles de l'alliage dans son état ferromagnétique.

Le rapport des paramètres hors plan et dans le plan a aussi été estimé par l'analyse d'images haute résolution de microscopie électronique en transmission. Un bon ordre chimique a été observé. Les mesures ont révélé que ce rapport était en accord avec les mesures RX et qu'il était voisin du rapport théorique dans l'alliage en proportion stœchiométrique uniformément contraint sur MgO.

Pour mieux étudier l'état de contrainte dans la couche FeRh, il serait nécessaire de réaliser des mesures de diffraction RX aux grands angles en configuration asymétrique pour avoir accès aux deux composantes hors plan et dans le plan de l'interface.

Malgré l'affinement des conditions de croissance, et en particulier une composition voisine de l'équiatomique et un très bon ordre chimique, de nombreux échantillons n'ont pas présenté la transition AFM-FM. Ceci démontre combien cette transition, bien établie dans l'alliage massif, peut être influencée par la microstructure lorsqu'on diminue la taille du système. La qualité des interfaces peut par exemple jouer un rôle essentiel, ainsi que la présence de joints de grains. En effet, nous avons montré que les films étaient composés de nombreux grains, dont certains dans la phase  $\gamma$ , repérés sur les clichés de diffraction électronique.

Les expériences en holographie électronique ont permis de suivre in-situ la transition magnétique AFM-FM sur un échantillon préparé en section transverse par faisceau d'ions focalisés pour cette observation. Cette expérience revêt un caractère exceptionnel puisqu'il s'agit, à notre connaissance, de la première expérience de cette nature sur un film mince de FeRh. L'analyse en section transverse a permis en particulier d'étudier la distribution de l'aimantation depuis l'interface avec le substrat jusqu'à la surface de l'échantillon, mettant ainsi en évidence des inhomogénéités de comportement. Compte-tenu du grand nombre de données à traiter dans cette expérience, nous avons présenté ici une analyse partielle qui sera poursuivie au-delà de ce travail, en particulier pour ce qui concerne l'analyse des mécanismes de la transition.

### Etude des nanoparticules

L'alliage FeRh a également été étudié sous forme de nanoparticules. Des codépôts et des dépôts séquentiels ont été réalisés dans une matrice d'alumine amorphe. Le but était de fabriquer des nanoparticules de faible dispersion en taille et d'analyser l'influence des conditions de dépôt et de la taille, sur l'ordre chimique et la morphologie.

Dans un premier temps, la morphologie des dépôts a été comparée à différentes températures et pour différentes épaisseurs. A 600°C, les nanoparticules sont anisotropes et le dépôt mouille le substrat. A 700 et 800°C, les particules sont beaucoup plus rondes et isotropes. Le taux de couverture est plus faible. Les analyses HREM ont montré la présence de nanoparticules cristallines chimiquement ordonnées. Lorsque l'épaisseur déposée est suffisamment faible (1,5 nm dans notre cas), les nanoparticules sont bien dispersées et présentent des facettes cristallines.

L'étude de dépôts séquentiels (fer puis rhodium) a mis en évidence l'inhomogénéité de composition des nanoparticules. En effet, la cartographie chimique effectuée par EFTEM a montré la présence de nanoparticules de rhodium pur et de nanoparticules contenant les deux espèces mais pas forcément distribuées de façon identique. Le rhodium est toujours présent sur, dans ou autour des nanoparticules de fer. De la même manière que précédemment, afin de limiter la coalescence, l'épaisseur du dépôt a été réduite de moitié. Les spectres lignes enregistrés en STEM-EELS au travers de différentes nanoparticules ont confirmé la présence simultanée du fer et du rhodium sur certaines particules et celle du rhodium seul sur d'autres. Les images HREM ont révélé la présence de la phase B2 du FeRh dans certaines nanoparticules, confirmant ainsi la formation locale de l'alliage.

Enfin, la distribution des espèces atomiques dans les nanoparticules ordonnées a été analysée en STEM-HAADF corrigé en sonde. Cette technique permet en effet de distinguer les colonnes atomiques du rhodium et du fer. Nous l'avons mise à profit pour déterminer la nature des facettes de surface. En effet, suivant la facette observée, on observe soit une alternance d'atomes de Fe et de Rh (facettes (110)), soit uniquement les colonnes atomiques du Rh ou du Fe (facettes (100)). Notre étude a clairement révélé la prédominance des facettes (100) pur rhodium. Ceci est en accord avec le résultat des calculs DFT des énergies de surface des différentes facettes. En effet, les calculs montrent que l'énergie de surface des facettes (100) Rh est plus faible que celle des facettes (100) Fe. Par ailleurs les morphologies observées expérimentales sont voisines des morphologies d'équilibre calculées à l'aide des énergies de surface. L'influence de la matrice d'alumine n'apparaît donc pas déterminante.

### **Perspectives**

La présence des défauts structuraux dans les films minces participent certainement à la diversité des comportements magnétiques observés et aux mécanismes de la transition. Leur analyse devrait donc être poussée plus avant, peut-être dans des films d'épaisseur plus importante afin de faciliter les observations en microscopie conventionnelle en champ sombre.

L'influence de l'état de contrainte, envisagé au début de ce travail, n'a pas pu être traitée. Par exemple, il serait intéressant d'analyser le comportement de films FeRh déposés sur un substrat cristallin d'alumine (0001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui favoriserait d'une part une croissance orientée dans la direction (111) et d'autre part un état de contrainte différent de celui des films sur  $\text{MgO}$ .

Dans la suite des expériences d'holographie in-situ, il serait intéressant d'élaborer des bicouches FeRh-Fe(ou permalloy) afin d'étudier l'évolution de l'aimantation dans la couche ferromagnétique lors de la transition AFM-FM du FeRh. L'utilisation de substrats piézoélectriques est également intéressante tant pour étudier les mécanismes de la transition que pour étudier l'effet de la contrainte.

Dans les nanoparticules FeRh, il serait bien entendu important de poursuivre leur étude en magnétisme. A la suite de nos analyses en STEM-EELS, nous développons actuellement une étude plus quantitative de la teneur respective en fer et en rhodium. Ceci permettra de connaître dans chaque cas, la composition précise des nanoparticules et de vérifier son homogénéité dans le cas des codépôts.

# ANNEXE : Paramètres atomiques et structuraux de notre système

---



Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, les facteurs de diffusion de chaque atome peuvent être calculés à partir d'une fonction qui dépend de  $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ . Les coefficients  $a_i$ ,  $b_i$  et  $c$  sont donnés dans les tables de cristallographie (Volume IV, 2.2B, 1974).

$$f_0(\sin \theta/\lambda) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right) + c$$

Deux termes correctifs doivent être ajoutés au facteur de diffusion atomique.  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$  décrivent les variations en amplitude et en phase du facteur de diffusion par rapport à  $f_0$  dues à l'absorption des rayons X. Le facteur de diffusion corrigé devient  $f = f_0 + \Delta f' + \Delta f''$ .

Pour ajuster les courbes de réflectivité et diffraction des RX, nous avons utilisé les paramètres suivants pour le calcul du facteur de diffusion et de l'absorption des RX.

	Fer	Rhodium	FeRh (B2)
Structure	cc	cfc	cc (B2)
Paramètre de maille (nm)	0,2867	0,380	0,2987
Densité atomique (at/m <sup>3</sup> )	8,49	7,269	7,50
Masse molaire (g/mol)	55,8	102,9	79,35
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	7,874	12,45	10,16

Tableau 1 : Caractéristiques des phases cristallines.

	Fer	Rhodium
a1	11,7695	19,2957
a2	7,3573	14,3501
a3	3,5222	4,73425
a4	2,3045	1,28918
b1	4,7611	0,751536
b2	0,3072	8,21758
b3	15,3535	25,8749
b4	76,8805	98,6062
c	1,0369	5,328
$\Delta f'$	-3,50	-0,66
$\Delta f''$	0,5	5
$\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)	52,8	288

Tableau 2 : Valeurs numériques relatives aux éléments Fe et Rh.  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$  et  $\mu/\rho$  sont donnés pour la raie K $\alpha$ .



# Elaboration et caractérisation de nanostructures de FeRh

## Structure, ordre chimique et transition magnétique

---

### Résumé

Avec les besoins croissants en enregistrement magnétique à haute densité, un effort important a été apporté à la fabrication et au contrôle des nanoalliages magnétiques. En effet les alliages magnétiques possèdent des propriétés beaucoup plus intéressantes que les métaux purs, en particulier les alliages chimiquement ordonnés (par exemple une forte anisotropie magnétique). Quand ces alliages se retrouvent à l'échelle du nanomètre, leurs propriétés peuvent de plus être exaltées ou fortement modifiées. Ces dix dernières années, une grande attention s'est tournée sur les remarquables propriétés magnétiques de l'alliage ordonné FeRh, d'un point de vue tant fondamental que technologique. En effet l'alliage FeRh présente, dans une étroite gamme de composition proche de l'équiatomique, une transition magnétique d'un état antiferromagnétique (AFM) vers un état ferromagnétique (FM). Cette transition est observée, dans l'alliage massif, à une température proche de 370K, soit au-dessus de la température ambiante. Cet alliage est de ce fait un excellent candidat pour l'enregistrement magnétique assisté thermiquement ainsi que pour la microélectronique.

Le travail présenté est centré sur l'élaboration et l'étude de nanostructures de FeRh de différentes morphologies. Toutes les nanostructures ont été élaborées par voie physique dans un bâti ultra-vide de pulvérisation cathodique. Une attention particulière s'est portée sur l'évolution des caractéristiques structurales, et dans certains cas magnétiques, des nanostructures, en fonction de leur taille et des paramètres d'élaboration.

Deux types de nanostructures ont été étudiés : des films minces épitaxiés sur un substrat cristallin de MgO (001) et des nanoparticules élaborées dans une matrice d'alumine amorphe. L'évolution des caractéristiques morphologique, chimique et structurale a été analysée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique en transmission et spectroscopies associées. Les propriétés magnétiques ont été étudiées macroscopiquement par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM) et in-situ dans un microscope par holographie électronique.

Mots clés: nanoalliages, croissance épitaxiale, structure, magnétisme



# Elaboration and characterization of FeRh nanostructures

## Structure, chemical order and magnetic transition

---

### Abstract

With the increasing demand for ultra-high density magnetic recording, an important effort was put on fabrication and control of magnetic nanoalloys. Indeed, magnetic alloys possess much more interesting properties than magnetic pure metals in particular chemically ordered alloys (higher magnetic anisotropy). When these alloys have a nanometer size, their properties may change significantly. In the last decade, much attention has been paid to the remarkable magnetic properties of the FeRh ordered alloy, for both fundamental and technological issues. Indeed, the FeRh alloy presents, in a very narrow range of composition close to the equiatomic one, a magnetic transition from antiferromagnetic (AFM) to ferromagnetic (FM) state. This transition takes place at a temperature close to 370K in the bulk, i.e. slightly higher than room temperature, which make with alloy particularly attractive for applications as heat-assisted magnetic recording or for microelectronics.

The present work focuses on the fabrication and study of FeRh nanostructures with different morphologies. All the nanostructures were grown by dc magnetron sputtering in an ultra-high vacuum chamber. Particular attention was paid to the evolution of the structural, and eventually magnetic, characteristics of the nanostructures as the function of their size and the growth conditions.

Two types of nanostructures were studied: thin films epitaxially grown on MgO (001) and nanoparticles embedded in an amorphous alumina matrix. The evolution of the morphological chemical and structural characteristics was analyzed by high-angle X-ray diffraction (XRD) and by transmission electron microscopy (TEM) and associated spectroscopies. Magnetic properties were studied by vibrating sample magnetometer and in-situ in a microscope by electronic holography.

Key words: nanoalloys, epitaxial growth, structure, magnetism.